N° D'ordre: 423
50376
1973
162

50376
1973
162

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR 3ème CYCLE

Mention Chimie Structurale

par

Gérard HALLYNCK

Maître ès Sciences

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

ETUDE DE LA CONDUCTIBILITE IONIQUE DES DIFFERENTES PHASES DU DIAGRAMME ThS_2 - SrS

B.U. LILLE I
D 030 075244 2

Soutenue le 26 Novembre 1973, devant la commission d'examen:

MM. G. TRIDOT	Président
J. NICOLE	Examinateurs
P. PERROT	
F. MARION	Membre invité

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM de BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE de FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU	Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-chimie industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique industrielle - Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques générales
M. DELATTRE Charles	Géologie générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie générale et appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité - Electronique
M. GLACET Charles	Chimie organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
M. LANSEAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques et sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie biologique
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie animale
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathémathiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M.	BOUISSET Simon	Physiologie animale
M.	DELHAYE Michel	Chimie
M.	DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M.	LEBRUN André	Electronique (Lille)
M.	LEHMANN Daniel	Mathématiques
M.	LINDER Robert	Botanique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	PARREAU Michel	Mathématiques appliquées
M.	SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique
M.	BILLARD Jean	Physique
M.	BODARD Marcel	Botanique
M.	BOILLET Pierre	Physique
M.	BONNOT Ernest	Biologie
M.	BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M.	CAPURON Alfred	Chimie minérale
M.	DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GRUSON Laurent	Mathématiques
M.	GUILBAULT Pierre	Biologie
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M.	LACOSTE Louis	Biologie
M.	LANDAIS Jean	Chimie
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie
M.	MAES Serge	Physique
Mle	MARQUET Simone	Mathématiques
M.	MONTEL Marc	Physique
M.	MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M.	PANET Marius	I.E.E.A.
M.	SALMER Georges	I.E.E.A.
M.	SEGUEIR Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M.	ADAM Michel	Economie politique
M.	ANDRE Charles	Sciences économiques
M.	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M.	ANTOINE Philippe	Mathématiques
M.	AUBIN Thierry	Mathématiques
M.	BART André	Biologie
M.	BEGHIN Paul	Mécanique des fluides

M.	BKOUGHE Rudolphe	Mathématiques
M.	BOILLY Bénoni	Biologie
M.	BONNEMAN Jean-Louis	Biologie végétale
M.	BOSCQ Denis	Mathématiques
M.	BREZINSKI	I.E.E.A.
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement spatial
M.	CARREZ Christian	I.E.E.A.
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	CORTOIS Jean	Physique
M.	COQUERY Jean-Louis	Biologie
M.	COULON Jean	I.E.E.A.
Mle	DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement spatial
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences économiques et sociales
M.	DEBRABANT Jean-Claude	Sciences appliquées
M.	DELAUNAY Jean-Claude	Sciences économiques et sociales
M.	DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M.	DOUKAN Jean-Claude	Physique
M.	DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M.	DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M.	DYMENT Arthur	Mathématiques
M.	ESCAIG Bertrand	Physique
Mme	EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M.	FONTAINE Jean-Marie	I.U.T. (Lille)
M.	FOURNET Bernard	I.U.T. (Lille)
M.	FROELICH Daniel	Sciences appliquées
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Mathématiques
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M.	GUILLAUME Henri	Sciences économiques et sociales
M.	HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M.	HERMAN Maurice	Physique
M.	HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M.	JOURNEL Gérard	Sciences appliquées
Mle	KOSMANN Yvette	Mathématiques
M.	KREMBEL Jean	Chimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mle	LEGRAND Denise	Mathématiques
Mle	LEGRAND Solange	Mathématiques
M.	LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement spatial
M.	LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M.	LEROY Yves	Electronique (Lille)
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique
M.	LOUAGE Francis	Sciences appliquées
M.	MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme	MAILLET Monique	Sciences économiques et sociales
M.	MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences économiques et sociales
M.	MESSELYN Jean	Physique
M.	MIGEON Michel	Chimie (Sciences appliquées)
M.	MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M.	MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M.	NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M.	PAQUET Jacques	Sciences appliquées
P.	PARSY Fernand	Mathématiques
M.	PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)

M.	PERROT Pierre	Chimie
M.	PERTUZON Emile	Biologie
M.	POVY Jean-Claude	Sciences appliquées
M.	RACZY Ladislas	Physique
M.	ROGALSKI Marc	Mathématiques
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M.	ROY Jean-Claude	Biologie
Mme	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et aménagement spatial
M.	SIMON Michel	Psychologie
M.	SLIWA Henri	Chimie
M.	SMET Pierre	Physique
M.	SOMME Jean	Géographie
Mle	SPIK Geneviève	Chimie biologique
M.	THERY Pierre	Calais
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Sciences appliquées
M.	TREANTON Jean-René	Sciences économiques et sociales
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M.	VILETTE Michel	Génie mécanique (Béthune)
M.	WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M.	WATERLOT Michel	Géologie
Mme	ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur TRIDOT

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

A MONSIEUR PIERRE PERROT

Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille

A MES PARENTS

A MA FEMME

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

TEMOIGNAGE DE MA PROFONDE AFFECTION

Ce présent travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur Gabriel TRIDOT, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, et de Monsieur Pierre PERROT, Maître de Conférences.

Nous remercions notre Maître, Monsieur le Professeur G. TRIDOT, de nous avoir accueilli dans ses laboratoires et de nous avoir fait l'honneur de présider notre Jury. Nous lui exprimons notre profonde gratitude pour la formation qu'il nous a permis d'acquérir et nous l'assurons de nos sentiments respectueux et dévoués.

Monsieur P. PERROT nous a constamment aidé dans notre travail par ses conseils et ses encouragements. Nous lui présentons nos remerciements et le prions de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous remercions Monsieur le Professeur NICOLE, Maître de conférences à l'E.N.S.C.L., de nous avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et de faire partie de notre Jury. Nous l'assurons de nos sentiments respectueux et dévoués.

Monsieur le Doyen MARION, Professeur à l'Université de Picardie, nous a fait l'honneur d'accepter de participer au Jury de cette thèse. Avec notre reconnaissance, nous le prions de croire à nos sentiments de déférente gratitude.

Madame LEMAN, Messieurs GASPARD et BENOIT ont réalisé l'impression de ce mémoire avec diligence et minutie. Nous les en remercions bien vivement.

Tous nos camarades et le personnel du Laboratoire trouverons ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

L'étude du diagramme binaire ThS_2 - SrS a été entreprise dans le but de trouver une phase solide capable de conduire les ions $S^{=}$.

Le fait que les composés solides puissent présenter une conductibilité ionique a été reconnu depuis le début de ce siècle (1), (2). Par la suite, FRENKEL (3), WAGNER et SCHOTTKY (4), (5) ont montré que la conductivité ionique des sels solides dépend de la présence d'ions intersticiels ou de vacances dans le réseau cristallin.

Les premiers conducteurs ioniques connus furent les halogénures, mais leur domaine d'utilisation ne dépasse en général pas 300°C (AgI) à 400°C (CuCl), exception faite de CaF_2 qui peut être utilisé au dessus de 600°C.

De tous les oxydes conducteurs d'ions $O^{=}$, le plus couramment utilisé est la zircone stabilisée à la chaux, car elle possède un nombre de transport ionique égal à l'unité dans un très large domaine de température et de pression d'oxygène. Depuis les articles historiques de KIUKKOLA et WAGNER (6), (7) parus en 1957, l'utilisation des électrolytes solides dans les piles dites "de concentration" a permis la détermination de nombreuses propriétés thermodynamiques d'oxydes à haute température.

La détermination des propriétés thermodynamiques des sulfures à haute température présente de sérieuses difficultés et il serait intéressant de disposer de membranes conductrices d'ions $S^{=}$ analogues à la zircone stabilisée. Or il n'existe, dans la littérature, que très peu d'études sur la conductibilité électronique des sulfures et aucune ne signale l'existence de sulfures conducteurs d'ion $S^{=}$.

Il ne faut pas se cacher les difficultés d'une telle recherche. En effet, si les sulfures présentent, d'une manière générale, une non-stoechiométrie plus importante que celle des oxydes, la mobilité des ions $S^{=}$ dans le réseau doit être faible devant celle des ions métalliques (par exemple, les sulfures Ag_2S et Cu_2S sont d'excellents conducteurs par l'intermédiaire des ions

PLAN DU TRAVAIL

CHAPITRE I: Préparation des sulfures de strontium et de thorium

- Etude bibliographique
- Préparation de ThS_2
- Préparation de SrS

CHAPITRE II: Etude du système binaire ThS_2 - SrS

- Techniques expérimentales
- Mode opératoire
- Mise en évidence des différentes phases

CHAPITRE III: Etude de la conduction des ions $S^{=}$ avec le système binaire ThS_2 - SrS

- Théorie des piles
- Technique utilisée
- Conduction avec la pile W, Ag, Ag_2S//ThS_2 SrS//Cu, Cu_2S, W
- Conduction avec la pile W, Ag, Ag_2S//FeS//Cu, Cu_2S, W
- Conduction avec la pile W, Cu, Cu_2S//ThS_2SrS//Fe, FeS, W

RESUME ET CONCLUSIONS

CHAPITRE I

PREPARATION DES SULFURES DE STRONTIUM ET DE THORIUM

I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La préparation de SrS ne présente pas de difficultés particulières, mais pour ThS_2, le problème est compliqué par la très grande affinité du thorium pour l'oxygène. Le thorium présente en cela de très grandes analogies avec l'uranium, car dès la température ambiante, il est attaqué par l'oxygène de l'air. De plus, les sulfures de thorium s'oxydent également très facilement en donnant l'oxysulfure ThOS dont les propriétés physiques et cristallographiques sont les mêmes que celles de l'oxysulfure d'uranium UOS.

L'enthalpie de formation de ThO_2 à 298°K calculée à partir de la combustion du thorium dans l'oxygène pur sous pression par HOLLEY et MEIERKORD (8) est de - 293,2 ± 0,4 Kcal; celle du sulfure de thorium ThS_2 est de - 170 ± 20 Kcal tandis que celle de l'oxysulfure est de - 210 ± 20 Kcal. L'oxysulfure est un composé gênant car il est difficile à éliminer et se sulfure très difficilement.

Le tableau suivant, extrait d'une publication de EASTMAN et de ses collaborateurs (9) permet de comparer les enthalpies de formation des sulfures du thorium. Leurs points de fusion très élevé, confirme leur stabilité et leur caractère réfractaire, mais il ne faut pas oublier que les oxydes de thorium sont encore plus stables, l'enthalpie de formation d'une liaison Th — O étant d'environ - 150 Kcal contre - 100 Kcal en moyenne pour une liaison Th — S.

Sulfure	Couleur	Point de fusion °C	Enthalpie de formation
ThS	Argent	2200	- 120 ± 5Kcal
Th_2S_3	Brun	1950 ± 50	- 306 ± 3Kcal
Th_7S_{12}	Noir	1770 ± 30	- 665 ± 35Kcal
ThS_2	Pourpre	1905 ± 30	- 170 ± 20Kcal

Ces enthalpies de formation sont calculées à partir de Th + S_2 gaz.

Les publications relatives à la préparation de ThS_2 sont relativement nombreuses:

STROTZER et ZUMBUSCH (10) préparent ThS_2 par synthèse directe, un mélange de thorium et de soufre étant chauffé dans un tube scellé sous vide, à une température voisine de 600°C pendant 15 à 18 heures.

MOISSAN et ETARD (11) le préparent par l'action de vapeur de soufre sur le carbure de thorium.

Plusieurs auteurs signalent l'obtention de ThS_2 très pur par action de H_2S sec sur la thorine:

- PICON (12) effectue la synthèse dans un four à résistance de graphite en chauffant un mélange thorium-soufre pendant une heure à 1200°C et 30 minutes à 1600°C.

- G.V. SAMSONOV et G.N. DUBROVSKAYA (13) utilisent la thorine dans un creuset de carbone en chauffant jusque 1300°C.

- EASTMAN, BREWER, BROMLEY, GILLES et LOFGREN (9) agissent de même mais porte la température à 1400°C.

Une nouvelle préparation a été proposée récemment au Japon (14). Les produits de départ sont NH_4SCN et $ThCl_4$.

Pour le sulfure de strontium, la méthode la plus courante est la réduction du sulfate. La réduction peut se faire avec:

- le carbone en excès: BERTHIER (7), MARTIN et FUCHS (15)
- l'hydrogène: SCHUMAN (16), FORSTER (17)
- le soufre: VIOLI (18)
- le phosphore: BERGER (19)
- l'oxyde de carbone: VIOLI (18)
- le gaz à l'eau: SCHUMAN (16)
- le méthane: MARINO (20)
- le fer: MARTIN et FUCHS (15)

D'autres préparations ont également été étudiées:

- décomposition thermique du carbonate de strontium en présence de soufre: FORSTER (17)
- transformation de l'oxyde de strontium par H_2S: SCHUMAN (16)
- action de H_2S sur le carbonate de strontium: SABATIER (21), MOURLOT (22).

La fabrication de SrS en partant du strontium métal n'est pas commode, celui-ci réagissant avec la silice, le verre et la porcelaine.

II - PREPARATIONS DE ThS_2

1 - Tubes scellés

STROTZER et ZUMBUSCH (10) employaient cette méthode: un mélange de thorium et de soufre était chauffé dans un tube de silice vers 600°C pendant 15 à 18 heures.

Pour remplir le tube scellé, il faut opérer à l'abri de l'air, le thorium étant oxydable. Ceci se fait dans une boite à gants où passe en continu un courant d'argon U. Le scellement est très délicat à réaliser car si le mélange thorium - soufre est porté brusquement à une température de l'ordre de 60 à 100°C, le tube explose. En effet, le simple fait de mélanger le thorium et le soufre dans un broyeur peut déjà provoquer l'explosion.

Ceci nous impose un travail avec de petites quantités de produit, de l'ordre de 500 mg. D'autre part, les tubes scellés mis directement dans les fours à 1000°C risquent d'exploser avec la déflagration que produit le mélange dans le tube. Il arrive parfois que le tube résiste mais présente une fêlure, ce qui donne alors du ThO_2.

Par cette méthode, on fabrique bien du ThS_2 mais avec cependant une trace de ThOS.

On peut partir d'une plus grande quantité de produits en chauffant progressivement le tube scellé. Dans un four ADAMEL, on met un tube de silice contenant le tube scellé et, avec un programme de chauffe, on monte progressivement la température jusque 800°C. Pour éviter les traces de ThOS, le vide est fait à l'intérieur de l'enceinte pendant tout le cours de l'expérience à l'aide d'une pompe à palettes. On opère ainsi 48 heures et on obtient du ThS_2 pratiquement pur.

2 - Essai de préparation en dessous de 1000°C

a) Réaction directe du soufre sur le thorium

On pouvait penser que la forte réactivité du soufre sur le thorium

donnerait une combinaison rapide de ceux-ci, cependant les expériences qui suivent nous prouvent le contraire. On n'obtient pas de ThS_2 de cette façon.

Dans un tube de silice se trouve une nacelle dans laquelle sont mises des quantités correspondantes de thorium et de soufre pour donner ThS_2. Le vide est fait à l'intérieur du tube et l'on chauffe progressivement jusque 600°C. Au cours de l'expérience, on remarque une condensation de la vapeur de soufre sur l'extrémité froide. Un cliché de rayons X du produit final montre qu'il ne reste dans la nacelle que du thorium.

Si on essaye de faire réagir le soufre sur le thorium par transport, on obtient tout au plus un mélange Th, ThS. Pour cela on utilise le même appareillage que ci-dessus, mais avec deux nacelles, la première contenant du soufre en excès et la deuxième du thorium. La nacelle à soufre est placée dans la région la plus chaude du four. La température est portée jusque 1000°C (Fig. 1).

L'expérience ne peut durer que 24 heures environ car l'accumulation d'oxygène qui traverse nécessairement le rodage amène la formation d'oxysulfure ThOS quand ce n'est pas tout simplement une explosion. Il n'est pas pensable de faire le vide continu, car le temps de contact du soufre sur le thorium serait trop faible. Les nacelles sont remplies et mises dans le tube de silice sous atmosphère d'argon U.

b) Réaction de l'hydrogène sulfuré sur le nitrate de thorium

Par chauffage, le nitrate de thorium se décompose de la façon suivante:

$$Th(NO_3)_4 \rightarrow ThO_2 + 4NO_2 + O_2$$

NO_2 et O_2 une fois éliminés, la préparation revient donc à sulfurer la thorine, mais ThO_2 préparé de cette façon est beaucoup plus divisé donc beaucoup plus réactif.

L'appareillage utilisé (Fig. 2) est classique. Le four utilisé a une température limite de 1050°C. Deux circuits de gaz permettent le passage de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré dans le réacteur. Sur le circuit de l'hydrogène sont montées deux colonnes dessèchantes: l'une contenant du sulfate de magnésium, l'autre de l'anhydride phosphorique mélangé à du chlorure de calcium pour éviter la formation de bouchon. Sur le circuit à H_2S deux colonnes remplies

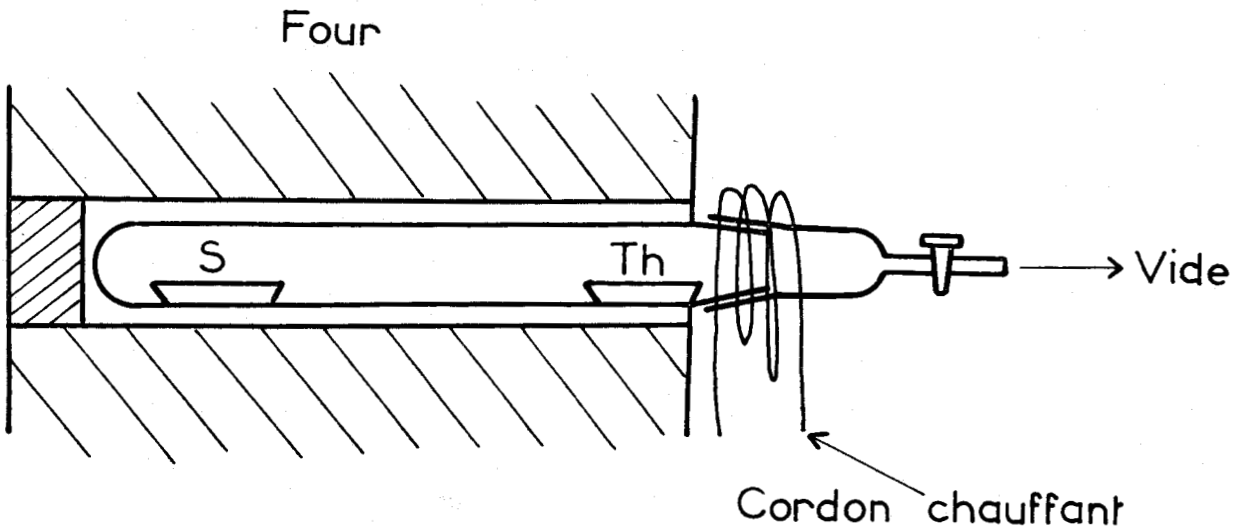
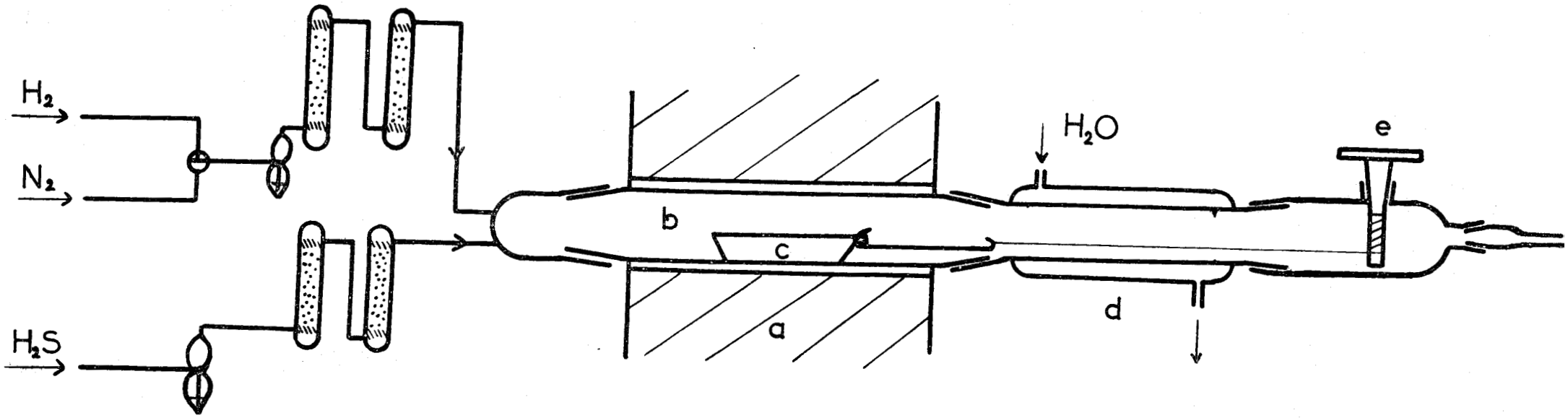


Figure 1.

BUS



a : Four A.D.A.M.E.L.
b : Tube de silice
c : Nacelle
d : Réfrigérant
e : Treuil

Figure 2 .

de sulfure d'aluminium éliminent l'humidité du gaz. Il reste cependant les traces d'oxygène qui ne sont pas éliminées. Le circuit d'hydrogène sert aussi au passage de l'azote U pour purger toute l'installation.

Lors de la sulfuration, on fait passer l'hydrogène en même temps que H_2S de façon à éviter un dépôt de soufre en retardant la décomposition de H_2S suivant:

$$H_2S \rightleftarrows H_2 + 1/2S_2$$

La manipulation une fois terminée, on retire le creuset du four à l'aide du treuil pour le mettre dans le réfrigérant.

Les résultats obtenus avec cet appareillage concordent avec ceux de G.V. SAMSONOV et G.N. DUBROVSKAYA ainsi que ceux de EASTMAN et ses collaborateurs.

Le nitrate de thorium, placé dans une nacelle en porcelaine, est chauffé progressivement jusque 950°C. H_2 et H_2S passent dès le départ. Un cliché de R.X fait apparaître que l'on a un mélange de ThO_2 et ThOS. Il est à noter cependant que ThO_2 n'est pas mentionné par les auteurs cités précédemment.

Si le nitrate est placé dans un creuset en graphite et que l'on chauffe progressivement jusque 700°C avec seulement passage d'azote, celui-ci se décompose. Les vapeurs de NO_2 et de O_2 sont chassées par l'azote. Quand il ne reste plus que de la thorine, on fait passer H_2, H_2S. On obtient finalement du ThO_2 avec une trace de ThOS. Cette manipulation nous prouve donc qu'une fois ThO_2 formé, il est difficilement attaqué par l'hydrogène sulfuré en dessous de 1000°C.

Un essai de réduction de ces produits par le carbone à haute température n'a rien donné. ThOS et ThO_2 placés dans un creuset en graphite (Fig. 3) sont portés à 1500°C à l'aide d'un four à induction pendant une heure. Le cliché de diffraction des rayons X montre toujours la présence de ThOS et ThO_2. Si on ajoute du graphite en poudre au mélange et que l'on recommence l'opération on n'obtient pas d'amélioration au résultat.

3 - Préparation à température supérieure à 1000°C

La préparation est inspirée par EASTMAN et ses collaborateurs (9). Ils traitaient l'oxyde de thorium avec un excès de H_2S dans un creuset en graphite. La température de la réaction variait entre 1200 et 1300°C. La vitesse de la réaction était assez rapide. ThOS se formait d'abord à basse température avec libération d'eau. A partir de 1200°C, CO était obtenu au lieu de H_2O. L'hypothèse suivante a été avancée: aux températures les plus élevées, H_2S étant introduit attaque le carbone en donnant CS, lequel est supposé être un important intermédiaire dans la sulfuration de ThOS en ThS_2:

$$H_2S + C \rightarrow CS + H_2$$

$$CS + ThOS \rightarrow CO + ThS_2$$

La manipulation faite ici est la même, mais avec du Th pur pulvérisé. La température est montée progressivement jusque 1300°C avec passage d'hydrogène et d'H_2S. Une purge à l'argon U est d'abord faite. La durée de la manipulation est de deux jours. On obtient du ThOS pur, sans traces de ThO_2. Le produit est compact. Après avoir été finement broyé, une deuxième manipulation analogue donne ThS_2 avec ThOS. Petit à petit le ThOS disparait. L'expérience peut être ramenée à un jour et demi car le produit se prend en masse et ne donne pas d'action avec H_2S. Le carbone éliminant l'oxygène mais pas suffisamment, il était intéressant de trouver un autre piège capable de retenir celui-ci, mais ne se sulfurant pas. L'oxygène provient surtout de H_2S. Le cuivre est un piège à oxygène classique, mais qui, de toute évidence, ne saurait convenir ici, la pression d'oxygène à l'équilibre Cu - Cu_2O étant bien supérieure à la pression d'oxygène à l'équilibre C - CO. Un essai avec le magnésium a donné d'excellents résultats. Le magnésium ne se sulfurant qu'à haute température et brulant dans l'oxygène à 600°C, par mesure de sécurité il est préférable de ne monter la température du piège qu'à 400°C.

Un calcul rapide nous montre qu'à cette température le piège est amplement efficace.

Si on considère les deux équilibres suivants:

$$MgS_{sol} \rightleftarrows Mg_{sol} + 1/2S_{2\,gaz} \qquad \Delta G_1$$

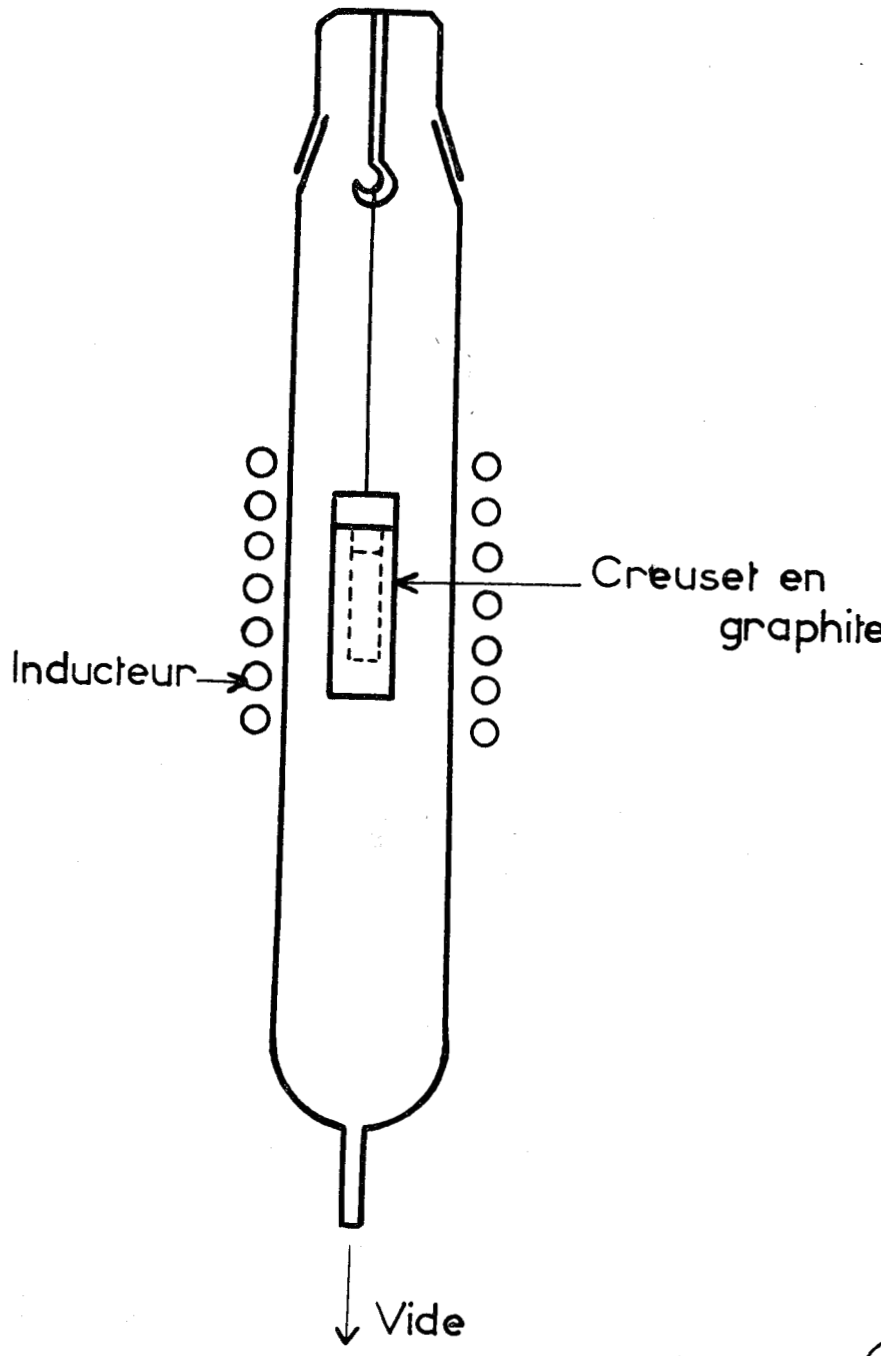


Figure 3 .

BUS
LILLE

$$MgO_{sol} \rightleftarrows Mg_{sol} + 1/2O_{2\,gaz} \qquad \Delta G_2$$

en combinant les deux équilibres on obtient:

$$MgO_{sol} + 1/2S_{2\,gaz} \rightleftarrows MgS_{sol} + 1/2O_{2\,gaz}$$

avec comme enthalpie libre standard ΔG:

$$\Delta G = \Delta G_2 - \Delta G_1$$

$$\Delta G = - RTLogK \qquad \text{avec } K = \frac{(P_{O_2})^{1/2}}{(P_{S_2})^{1/2}}$$

K est la constante d'équilibre, P_{O_2} et P_{S_2} sont les pressions d'oxygène et de soufre à l'équilibre pour une température donnée.

Les tables donnent:

$\Delta G_1 = 99650 - 22,8\ T$ entre 298 et 923°K

$\Delta G_2 = 144350 + 2,95T\ logT - 33,95T$ entre 298 et 923°K

soit

$$\Delta G = 44500 - 11,15T + 2,95T\ logT$$

A 400°C:

$$\Delta G = 42800 = - 1/2RT\ Log \frac{P_{O_2}}{P_{S_2}}$$

soit

$$\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}} = 10^{-28} \qquad \text{(Fig. 4)}$$

Si l'on soumet du magnésium à une pression de soufre égale à une atmosphère, il ne se sulfure que si la pression d'oxygène est inférieure à 10^{-28} atmosphère, ce qui n'est pratiquement jamais réalisé. En réalité, les conditions de formation de MgO sont encore plus favorables puisque on utilise de l'hydrogène sulfuré et non de la vapeur de soufre. Le magnésium est donc un excellent agent de désoxygénation de l'hydrogène sulfuré.

La manipulation est identique mais les gaz passent dans le réacteur au magnésium avant d'entrer dans le four. La première manipulation donna entière satisfaction avec la formation de ThS_2 et ThOS alors que sans le piège on avait seulement ThOS. Une deuxième manipulation dans les mêmes conditions donna ThS_2

et une légère trace de ThOS. A la troisième, on ne trouvait plus aucune trace de ThOS.

Le piège devenait donc de plus en plus efficace et permettait l'obtention de ThS_2 directement en une journée. Il suffit de laisser le produit à 1300°C avec un fort débit d'H_2S pendant une heure environ.

Le sulfure de thorium recueilli ne peut contenir de carbure de thorium ThC ou ThC_2 ceux-ci n'apparaissant qu'à partir de 2000°C. Il peut cependant contenir du carbone car celui-ci se dissout dans le thorium: 0,2 à 0,35% à température ordinaire, 0,43% à 800°C, 0,57% à 1018°C et 0,91% à 1215°C. ThS_2 pourrait donc contenir tout au plus 1% de carbone. En fait, il doit en contenir moins puisque le carbone est transformé en CS par H_2S avant de donner CO.

Description de l'appareillage (Fig. 5)

Il comprend deux circuits à gaz permettant le passage de H_2S et H_2 ou Ar, un four au magnésium et un four ADAMEL à température limite de 1400°C.

L'hydrogène et l'argon U passe dans deux colonnes desséchantes. La première contient du $CaCl_2$ avec un peu de P_2O_5, la deuxième est remplie de P_2O_5. Le circuit H_2S comporte une première colonne avec Al_2S_3, la deuxième avec du P_2O_5 mélangé à $CaCl_2$.

Les gaz une fois désséchés passent dans le four contenant le Mg avant d'entrer dans le réacteur. La sortie du réacteur comporte deux voies. L'une d'elle sert à envoyer les gaz directement à l'extérieur, l'autre permet de faire le vide dans toute l'installation.

4 - Comparaison entre US_2, ThS_2 et UOS, ThOS

US_2 existe sous trois formes: US_{2_α}, US_{2_β} et US_{2_γ}. C'est la forme US_{2_β} qui présente une très forte analogie avec ThS_2. Les diagrammes de poudre se ressemblent.

US_{2_β} et ThS_2 sont orthorhombiques du type $PbCl_2$ avec les paramètres suivants:

US_{2_β} $a = 4,12 \pm 0,02$ Å
$b = 7,08 \pm 0,04$ Å
$c = 8,45 \pm 0,04$ Å

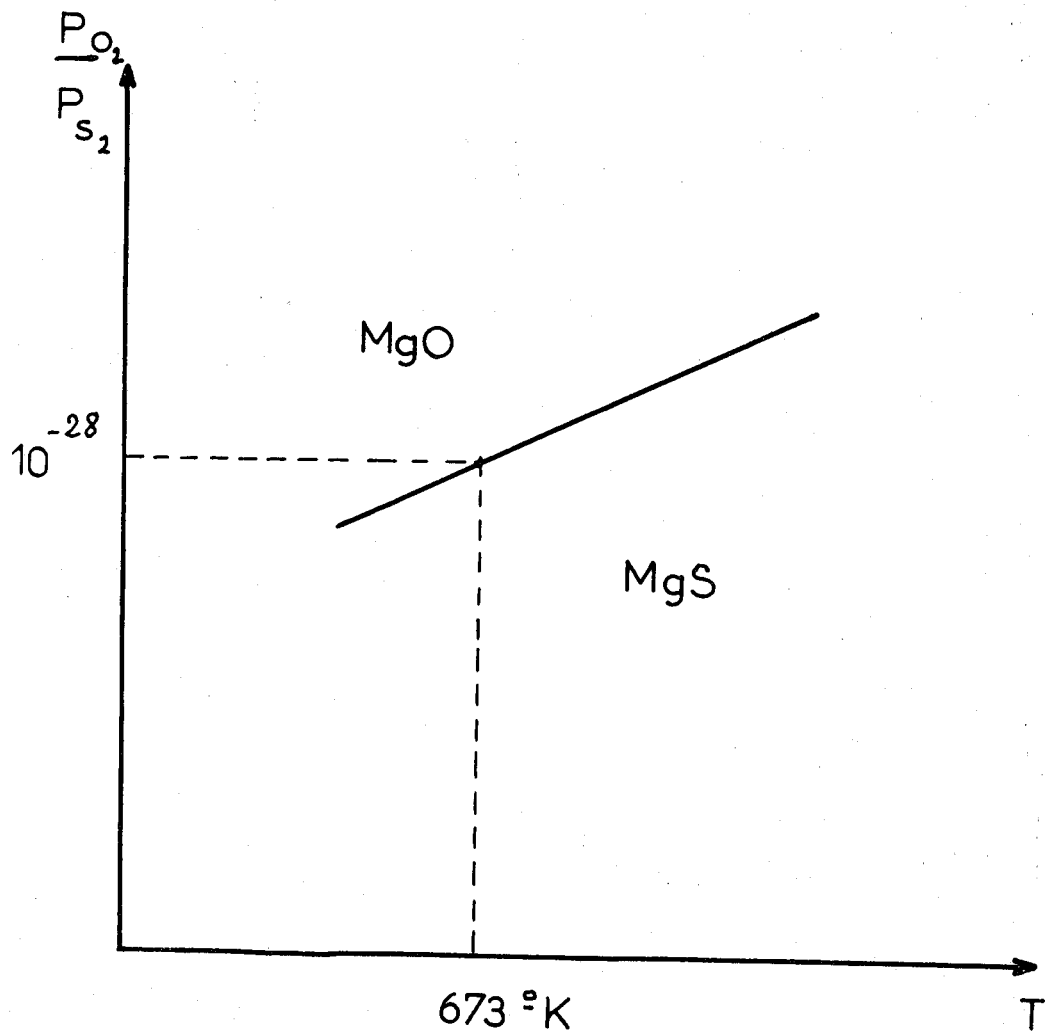


Figure 4

BUS LILLE

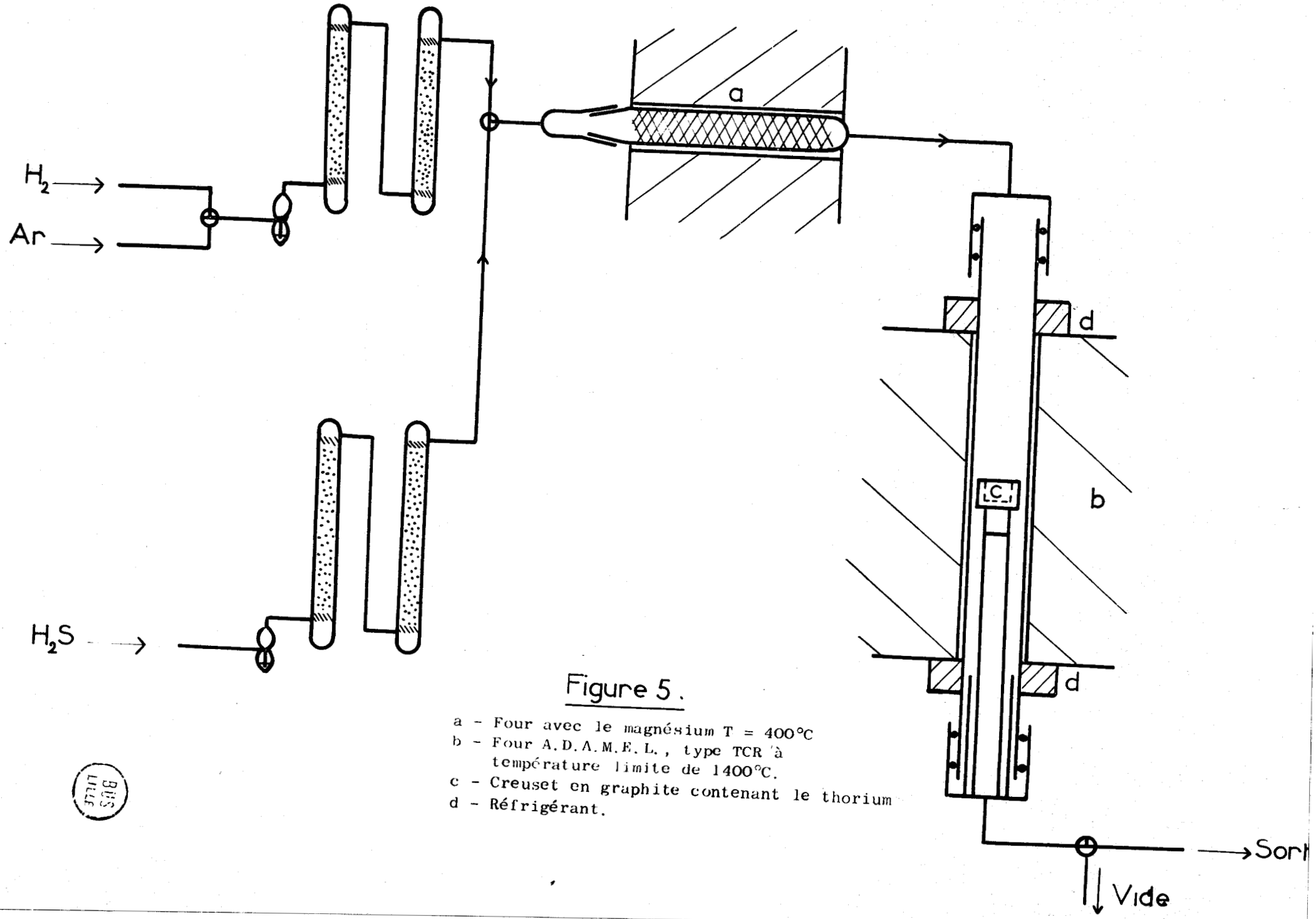


Figure 5.

a - Four avec le magnésium T = 400°C
b - Four A.D.A.M.E.L., type TCR à température limite de 1400°C.
c - Creuset en graphite contenant le thorium
d - Réfrigérant.

BUS LUCE

ThS_2 a = 4,259 ± 0,002 Å
b = 7,249 ± 0,003 Å
c = 8,600 ± 0,003 Å

Le tableau 6 donne d, I et h k l du US_2 et ThS_2 et la figure 7 leur cliché de R.X.

Tableau 6

$US_{2\beta}$			ThS_2		
d	I/I_1	h k l	d	I/I_1	h k l
3,72	30	1 0 1	3,78	25	1 0 1
3,64	100	0 1 2	3,67	100	0 1 2
3,56	50	0 2 0	3,59	20	0 2 0
3,29	80	1 1 1	3,33	60	1 1 1
2,723	10	1 1 2	2,77	10	1 1 2 1 2 0
2,569	100	1 2 1	2,61	90	1 2 1
2,329	50	1 0 3	2,35	25	1 0 3
2,213	80	1 1 3	2,29	5	0 3 1 1 2 2
2,120	60	0 0 4	2,24	55	1 1 3
2,068	100	2 0 0	2,14	15	0 0 4
2,004	60	1 3 1	2,11	15	2 0 0
1,951	60	1 2 3	2,08	60	0 3 2
1,822	50	0 2 4	2,04	60	1 3 1
1,794	40	2 1 2	1,98	60	1 2 3
1,782	60	0 4 0	1,83	100	2 2 0 0 2 4 2 1 2
1,664	50	1 3 3	1,80	10	0 4 0

Les oxysulfures ThOS et UOS sont quadratiques du type PbFCl. Leurs paramètres sont les suivants:

BUS LILLE

UOS a = 3,84 ± 0,001 Å
c = 6,69 ± 0,001 Å

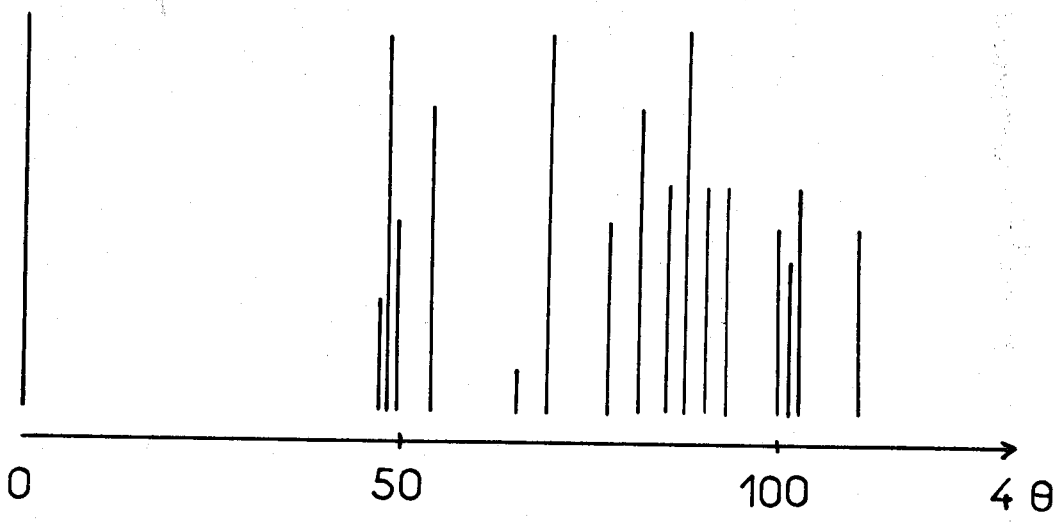
ThOS $a = 3,955 \pm 0,002$ Å
$c = 6,733 \pm 0,004$ Å

ThOS a été identifié grâce à la ressemblance du cliché R.X avec celui de UOS (Fig. 8). Le tableau 9 donne 4θ, d et les intensités des raies de ThOS et UOS.

UOS			ThOS		
d	4θ	I	d	4θ	I
6,68	26,4	23	6,84	26	10
3,32	53,6	100	3,424	52	100
2,713	65,9	50	3,385	52,6	15
2,513	71,4	50	2,803	63,8	50
2,102	85,9	50	2,568	69,8	50
1,921	94,5	50	2,199	82	5
1,720	106,4	23	2,149	84	50
1,661	110,5	100	1,981	91,5	50
1,527	121,1	50	1,955	92,8	60
1,453	128,0	25	1,875	97	10
1,357	138,3	50	1,749	104,5	20
			1,707	107,3	100
			1,564	118	60
			1,546	119,5	60
			1,484	125	40
			1,395	134	60
			1,386	135	40

Tableau 9

US_2 β



ThS_2

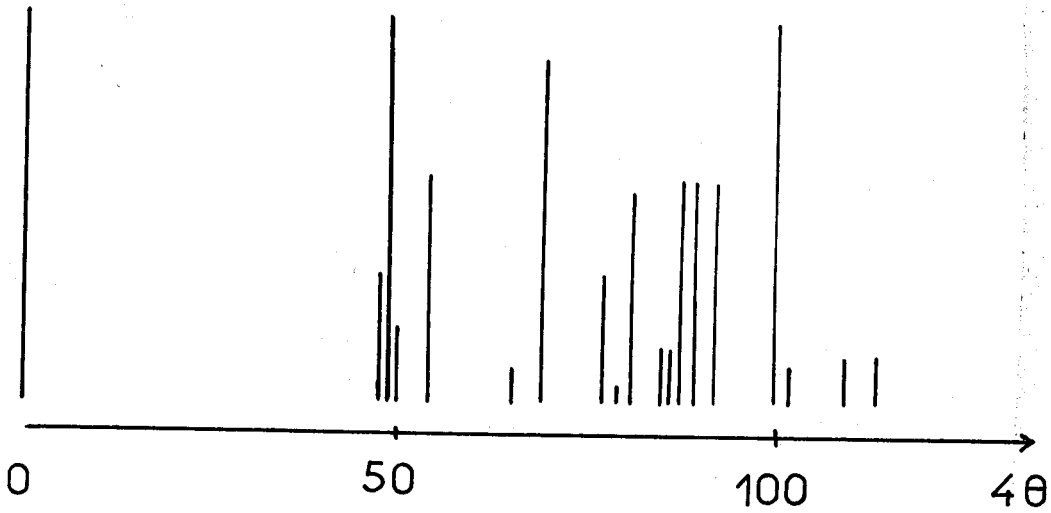


Figure 7.

BUS LILLE

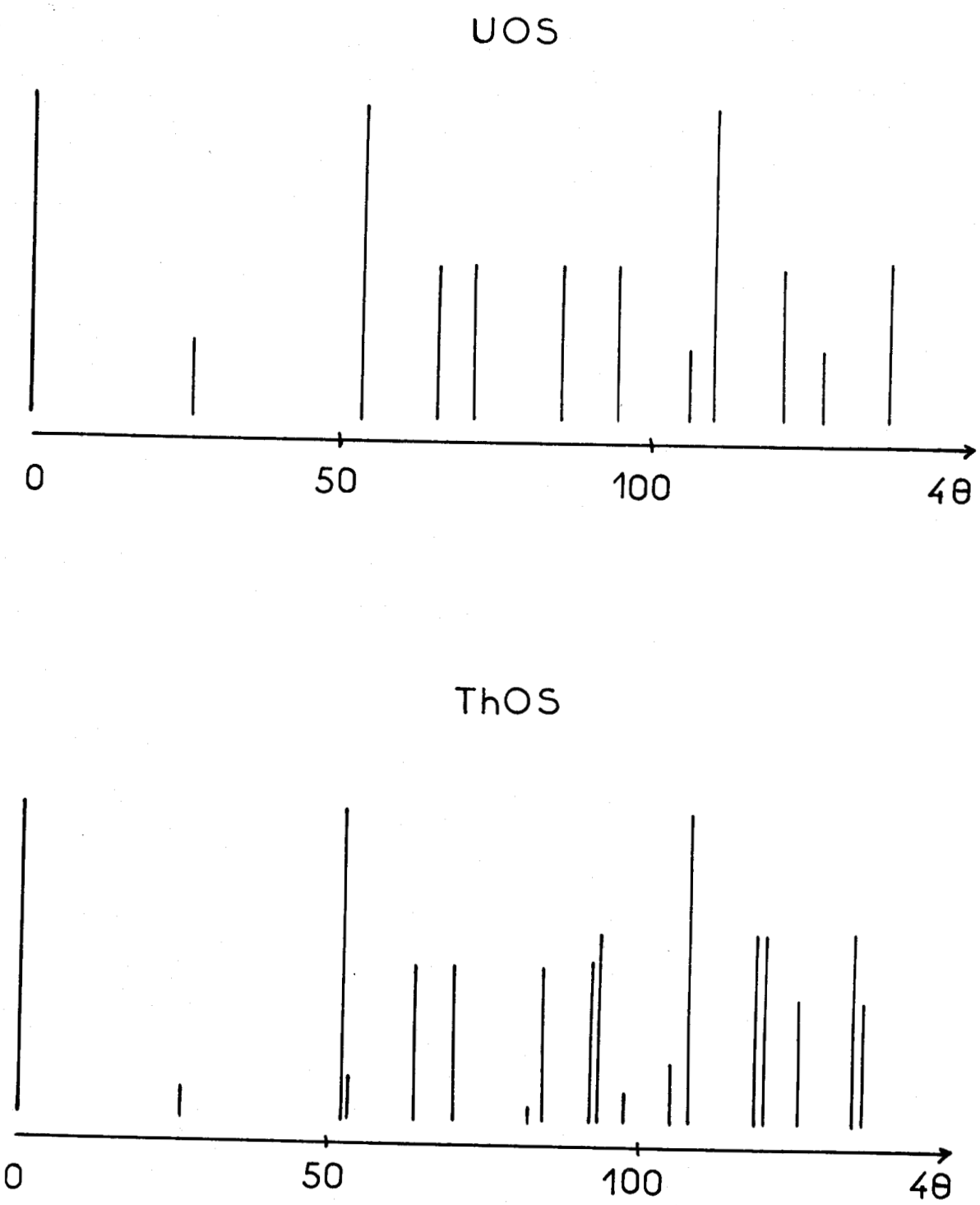


Figure 8 .

BUS LILLE

III - PREPARATION DE SrS

L'appareillage est le même que celui utilisé pour la fabrication de ThS_2 à température inférieure à 1000°C (Fig. 2).

La préparation de SrS peut être faite à partir du nitrate $Sr(NO_3)_2$ anhydre. Par chauffage il se décompose avec dégagement de peroxyde d'azote et d'oxygène pour donner SrO. La manipulation revient donc à préparer SrS par action de H_2S sur SrO.

Manipulation

Après avoir purgé l'installation, on monte tout d'abord la température à 200°C que l'on laisse ainsi pendant deux heures pour permettre au nitrate de se déshydrater complètement. H_2 et H_2S passent.

La température est ensuite montée progressivement jusque 900°C. Le nitrate se décompose. Dès 250°C, on voit apparaître les vapeurs nitreuses. A 500°C, H_2S attaque SrO et donne SrS avec $SrSO_4$. Pour éliminer $SrSO_4$, il faut une température de 900°C et faire passer un fort débit d'hydrogène. On laisse à 900°C pendant au moins 4 heures. Un cliché de R.X montre que l'on obtient SrS avec cependant une trace de $SrSO_4$. Pour affiner le produit, il faut le broyer finement et le repasser sous courant d'hydrogène à 900°C.

SrS doit être mis à l'abri de l'humidité de l'air. Il s'oxyde lentement en sulfate avec dégagement d'hydrogène sulfuré. SrS laissé à l'air pendant une semaine présente sur un cliché de R.X des traces de sulfate.

CHAPITRE II

ETUDE DU SYSTEME BINAIRE ThS_2 - SrS

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'étude d'un diagramme d'équilibre nécessite en général l'emploi des deux techniques suivantes:

- l'analyse radiocristallographique,
- l'analyse thermique différentielle

1 - Analyse radiocristallographique

C'est une méthode simple et rapide qui permet d'identifier des composés solides tel que le sulfure de thorium et le sulfure de strontium, mais également de mettre en évidence les phases nouvelles qui peuvent apparaître lors de leur combinaison.

La méthode utilisée est celle de DEBYE-SCHERRER. Elle est rapide pour l'identification et permet en outre, dans certains cas, de déterminer les paramètres et le système d'une poudre. Ces dernières possibilités sont cependant peu sûres et demandent beaucoup de travail. D'autres méthodes sont plus précises: celle de LAUE, du cristal tournant et de WEISSENBERG, mais nécessitent l'utilisation de monocristaux.

La chambre utilisée est une chambre à focalisation NONIUS, montée sur un générateur SIEMENS Kristalloflex IV. Elle présente plusieurs avantages:

- possibilité de faire quatre diagrammes à la fois,
- focalisation diminuant le temps de pose,
- rayonnement filtré par un monochromateur à lame de quartz courbe.

C'est ce dernier avantage qui est de loin le plus intéressant, bien qu'il entraîne une perte d'énergie X importante. Ce système supprime une bonne partie du fond continu et il est possible d'apercevoir sur les clichés des raies aux angles θ faibles, raies qui seraient invisibles dans le cas d'un filtre en nickel.

Le contenu des tubes scellés est finement broyé dans un mortier en agate avant d'être placé sur une plaquette entre deux bandes de ruban adhésif "scotch".

2 - Analyse thermique différentielle

Elle est très utile car elle détermine avec précision les températures auxquelles se produisent les transitions. C'est une méthode qui consiste à mesurer la différence de température entre deux composés distincts. L'un de ces composés est la référence (alumine préalablement calcinée à 1300°C) qui est inerte et ne donne aucune réaction. L'autre est le composé à étudier (Fig. 10).

Les deux produits sont chauffés dans des conditions identiques. L'enregistrement de la différence de température se traduit par un pic dont le sens indique pour l'échantillon une réaction endo ou exothermique.

Des conditions sont à prendre cependant:

- la variation de température doit être réglée de façon à n'être ni trop rapide pour que l'équilibre se fasse à chaque instant et que le phénomène ne passe pas inaperçu, ni trop lente, ce qui pourrait avoir comme conséquence l'étalement du pic, le rendant ainsi inexploitable

- le composé de référence (alumine) et l'échantillon à étudier doivent avoir des conductibilités thermiques voisines de manière à éviter une dérive trop importante. Les masses de substances doivent être prises dans le rapport inverse des chaleurs spécifiques.

On opère souvent sous courant d'oxygène pour rendre moins fragiles les thermocouples mais, dans notre cas, le sulfure de thorium ainsi que le sulfure de strontium sont trop facilement oxydables. Il faut donc utiliser les tubes scellés et manipuler sous argon U.

II - MODE OPERATOIRE

La différence de poids entre le sulfure de thorium (296,166) et le sulfure de strontium (119,684) étant trop importante, il n'était pas commode de faire une étude en pourcentage molaire. Aussi les mélanges ThS_2, SrS sont-ils définis par les fractions pondérales:

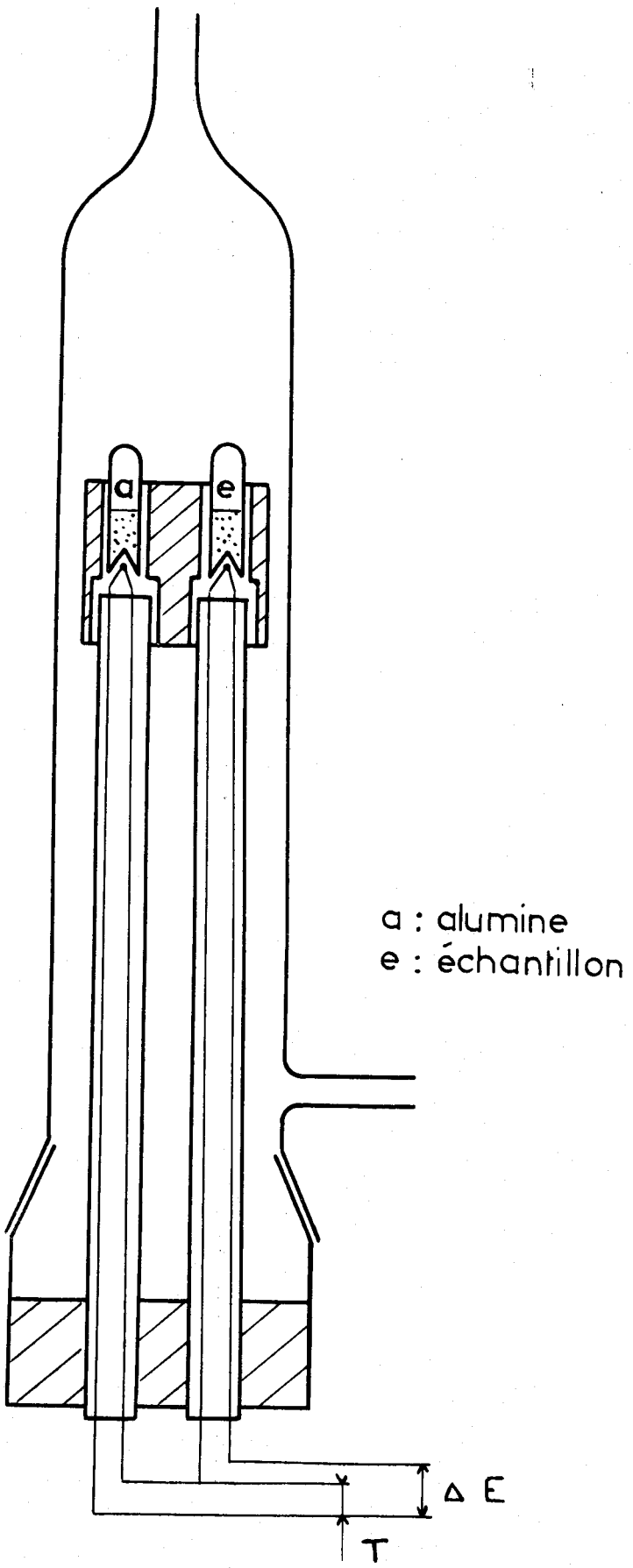


Figure 10 .

BUS LILLE

$$n = \frac{\text{poids de } ThS_2}{\text{poids de } ThS_2 + SrS}$$

Les différents composés sont pesés et mélangés intimement dans un creuset en agate puis mis en tubes scellés. Le scellement est fait sous vide très poussé avec ume pompe à deux étages. Les tubes sont ensuite portés à différentes températures.

Les premiers essais effectués ont montré une anomalie importante: le sulfure de thorium s'oxydait en présence du sulfure de strontium qui avait retenu des traces d'oxygène.

On pouvait cependant voir apparaître, avec la diffraction X, une phase nouvelle en plus de ThOS formé et de SrS. Celle-ci pouvait provenir de l'union de ces composés, aussi une étude des mélanges ThOS - SrS s'avérait-elle nécessaire.

En procédant de la même manière qu'avec ThS_2 et SrS, on n'observait cependant aucune formation de solutions solides. Ces manipulations nous montraient en plus qu'il n'y avait aucune réaction entre SrS et la silice des tubes scellés. D'autre part, le sulfure de thorium chauffé à 1000°C en tube scellé reste également intact.

Les raies supplémentaires provenaient donc bien de solutions solides formées à partir des sulfures de thorium et de strontium.

Il fallait cependant éliminer au maximum les traces d'oxygène du sulfure de strontium, surtout pour les compositions correspondant à $n < 0,50$. Pour cela, la réduction par l'hydrogène à 900°C s'avérait insuffisante, mais comme le sulfure de thorium présente une grande affinité pour l'oxygène des tubes scellés, la meilleure façon d'éliminer ce dernier consiste à utiliser justement le sulfure de thorium comme piège à oxygène dans une réaction de transport de l'oxygène:

Deux nacelles en carbone contenant l'une le sulfure de thorium, l'autre le sulfure de strontium sont placées côte à côte dans un tube de silice fermé par un rodage (Fig. 11). Le vide étant fait continuellement, le tout est porté à 900°C pendant deux jours.

Les mélanges préparés avec le sulfure de strontium résultant donnent ainsi de meilleurs résultats, surtout pour $n < 0,50$. Le sulfure de thorium oxydé peut ensuite être récupéré.

III - MISE EN EVIDENCE DES DIFFERENTES PHASES

Les composés sont portés à différentes températures pendant deux jours. Commencée à 600°C, la température est montée de 100 degrés à la fois jusque 1000°C. Les tubes, une fois retirés, sont immédiatement trempés dans l'eau, ce qui permet d'obtenir une meilleure cristallisation; les différents mélanges sont ensuite analysés par diffraction des rayons X.

Au dessus de 1000°C, les tubes en silice commencent à être perméables à l'oxygène et la formation de ThOS risque de fausser les résultats. Par la suite, une étude est faite à 1300°C à l'aide d'une technique différente de celle des tubes scellés.

Le tableau suivant donne la correspondance entre n et le pourcentage molaire en sulfure de thorium et en sulfure de strontium.

n	Pourcentage molaire en ThS_2	Pourcentage molaire en SrS
0,05	2,08	97,92
0,10	4,29	95,71
0,15	6,65	93,35
0,20	9,17	90,83
0,25	11,87	88,13
0,30	14,76	85,24
0,35	17,80	82,20
0,40	21,22	78,78
0,45	24,84	75,16
0,50	28,78	71,22
0,55	33,06	66,94
0,60	37,73	62,27
0,65	42,86	57,14
0,70	48,53	51,47
0,75	54,79	45,21
0,80	61,78	38,22
0,85	69,60	30,40
0,90	78,43	22,57
0,95	88,47	11,53

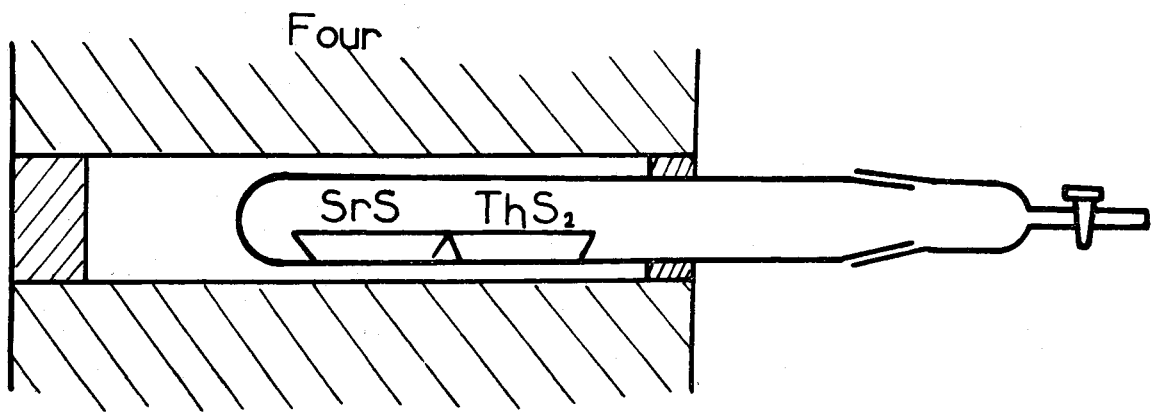


Figure 11.

BIBS LILLE

1- Etude jusque 1000°C

Ce n'est qu'à partir de 700°C que des raies supplémentaires apparaissent sur les clichés R.X de n = 0,30 à n = 1. Cette nouvelle phase apparaît assez faible de n = 0,30 à n = 0,45. Pour les autres valeurs de n, on l'observe nettement.

Aux températures supérieures des changements plus importants apparaissent. Nous allons pour cela étudier toutes les valeurs de n à 800°C, 900°C et 1000°C.

a) 800°C

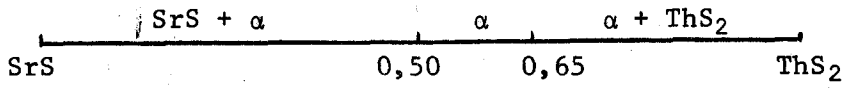
Les raies du sulfure de strontium sont partout présentes. Elles diminuent d'intensité au fur et à mesure que l'on avance en zone riche en sulfure de thorium.

Le sulfure de thorium, quand à lui, est présent de n = 0,70 à 1. Ses raies à n = 0,70 apparaissent faibles.

A cette température, la nouvelle phase, que l'on appellera α, est présente pour toutes les valeurs de n.

La présence de SrS pour toutes les valeurs de n est anormale mais peut s'expliquer par le fait que la réaction n'est pas complète du fait que l'on se trouve à température très basse par rapport aux températures de fusion des deux sulfures (1905°C pour le sulfure de thorium et > 2000°C pour le sulfure de strontium).

On peut cependant conclure qu'à cette température il existe trois domaines dont les limites sont naturellement très mal définies.



b) 900°C

Comme précédemment, SrS est toujours présent et diminue d'intensité quand le pourcentage en ThS_2 augmente.

A cette température le sulfure de thorium ne se manifeste que pour les valeurs de n supérieures à 0,85. Pour cette valeur ThS_2 est pratiquement inexistant.

La phase α se retrouve de n = 0,15 à 1. Mais pour n = 0,50, l'intensité des raies de α diminue très brusquement; pour n < 0,50, elle est très faible.

Ce comportement de l'intensité des raies de la phase α s'explique par l'apparition d'une nouvelle phase à partir de n = 0,80 (et pour les valeurs de n inférieures à cette dernière). Celle-ci est très faible de n = 0,80 à 0,55 où elle n'est présente que par ses deux plus fortes raies. Cette nouvelle phase β n'apparaît nettement que pour les valeurs de n inférieures à 0,40.

On peut interpréter les phénomènes qui interviennent à cette température de la façon suivante:

β + SrS	β + α	α	α + ThS_2	
SrS	0,15	0,50	0,85	ThS_2

Dans ce schéma, la présence des raies de SrS pour 0,15 < n < 1 et de celles de β pour 0,50 < n < 0,80 a été négligée. Cela vient de ce que la température est trop basse pour que l'équilibre puisse être atteint. Il est à remarquer que ce comportement hors équilibre du système ThS_2 - SrS où toutes les phases peuvent coexister n'a rien d'extraordinaire. L'exemple le plus classique d'un tel comportement est celui du système PbO - SiO_2.

c) 1000°C

A cette température SrS n'est visible que pour les valeurs de n inférieures à 0,65 et le sulfure de thorium que pour n supérieur à 0,90.

La phase α, très faible pour n < 0,50, se trouve dans toutes les compositions avec n supérieur à 0,50.

La phase β n'est visible nettement que pour n < 0,45. Elle n'est que très peu visible dans les mélanges plus riches en ThS_2 et a pratiquement disparu pour n = 0,80.

Pour les raisons exposées précédemment, on peut négliger pour 0,50 < n < 0,80 la présence de la phase β qui n'apparaît que par ses plus fortes raies, d'ailleurs peu intenses. A 1000°C, on peut donc délimiter les domaines suivants:

β + SrS	β + α	α	α+ThS_2	
SrS	0,25	0,50	0,90	ThS_2

2 - Etude à 1300°C

Si la phase α est bien déterminée par ses différentes raies bien visibles sur les clichés R.X, la phase β, par contre, n'est pas très bien connue. Elle n'apparaît à 1000°C avec le plus grand nombre de raies bien visibles que pour les compositions n inférieures à 0,60.

D'autre part, nous avons vu que les réactions ne sont pas complètes pour les températures inférieures à 1000°C et l'équilibre pas atteint. C'est pourquoi tous les mélanges ont été étudiés à 1300°C.

a) Mode opératoire

Les différents produits sont traités de la même façon que pour la préparation du sulfure de thorium. Le même appareillage est d'ailleurs utilisé (Fig. 5) avec cependant une petite modification (Fig. 12).

Le mélange à étudier est placé dans un creuset en carbone. Une purge à l'argon U, précédée d'un faible vide à la trompe à eau, est d'abord effectuée. La température est ensuite élevée progressivement jusque 900°C de façon à éliminer les traces d'oxygène contenues dans le sulfure de strontium par passage d'un courant d'hydrogène en plus de l'argon U. L'échantillon est maintenu à cette température pendant une heure environ avant de procéder à une nouvelle élévation de température.

Ce n'est qu'à partir de 1000°C que l'hydrogène sulfuré est mis en circuit après arrêt de l'argon. Le mélange est laissé pendant deux heures sous fort débit d'H_2S à 1300°C de façon à transformer le ThOS en ThS_2.

Le creuset en carbone est ensuite descendu au niveau des réfrigérants du four et laissé sous courant d'Ar U pendant toute la descente en température du four de façon à obtenir une trempe (Fig. 13).

b) Etude des composés

La température est cette fois-ci assez élevée pour que l'on puisse voir la phase β seule avec toutes ses raies. D'autre part les réactions sont plus complètes.

Le sulfure de strontium n'est maintenant visible que pour $n < 0,20$. ThS_2 est absent pour les compositions correspondant à $n < 0,45$; il est important surtout lorsque n est supérieur à 0,75.

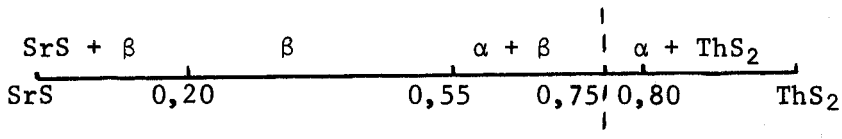
L'analyse des clichés de diffraction des rayons X nous donne les constatations suivantes:

- de n = 0,80 à 1, nous avons la phase α avec ThS_2
- de n = 0,55 à n = 0,80 nous avons en présence les phases β et α. La phase β est importante de n = 0,55 à 0,70 puis diminue rapidement dès n = 0,7 pour n = 0,80, β n'est visible que par ses deux plus fortes raies qui apparaissent faibles. La phase α au contraire, faible à n = 0,60, augmente assez rapidement pour être prédominante à 0,80. β et α, pour n = 0,75 semblent pratiquement équivalents.

- pour les valeurs de n < 0,55 nous avons la phase β très importante jusque n = 0,35 où ses raies commencent à diminuer d'intensité.

- pour n < 0,20, β est présent avec les raies les plus fortes et SrS.

Nous avons les domaines suivants:



3 - Analyse thermique différentielle

Les mélanges ThS_2 - SrS ayant les compositions suivantes n = 0,55; n = 0,60 et 0,65 sont intéressants à analyser par cette méthode pour plusieurs raisons:

- la composition n = 0,55 correspond sensiblement à celle de la phase

- Pour n = 0,60 et n = 0,65, les clichés de rayons X montrent, à 800°C, l'existence de la phase α qui, lorsque la température augmente, disparaît progressivement pour laisser la place au mélange α +β.

Une étude sera faite ensuite pour n = 0,75, ce qui correspond sensiblement à la composition de la phase α à 1300°C.

Les produits sont mis en tubes scellés et la montée de la température est de 150°C/heure.

La figure 14 donne, à titre documentaire, le diagramme d'analyse thermique différentielle corrrespondant aux mélanges n = 0,55 et n = 0,65.

Les diagrammes sont complexes, mais se caractérisent essentiellement

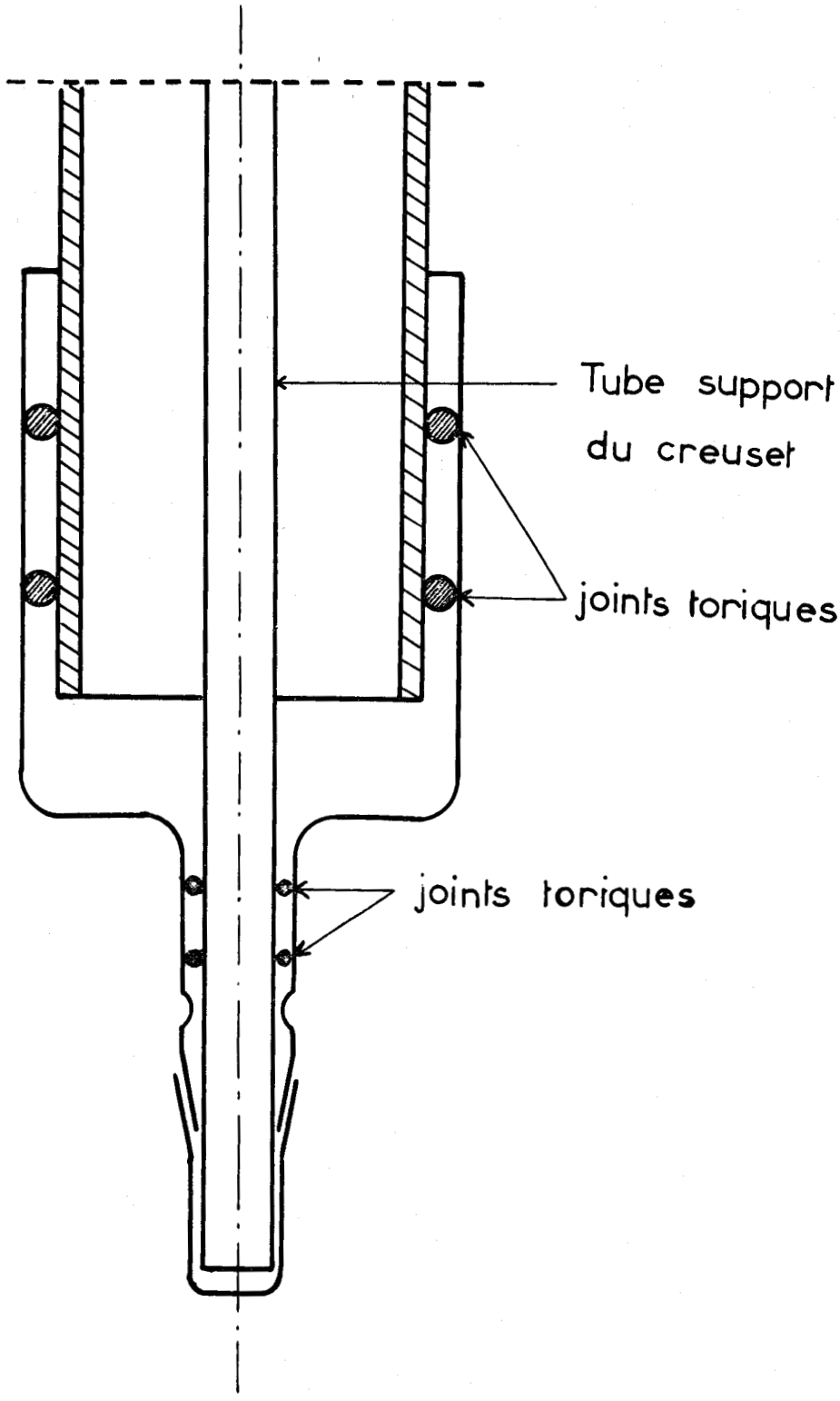


Figure 12.

BUS
LILLE

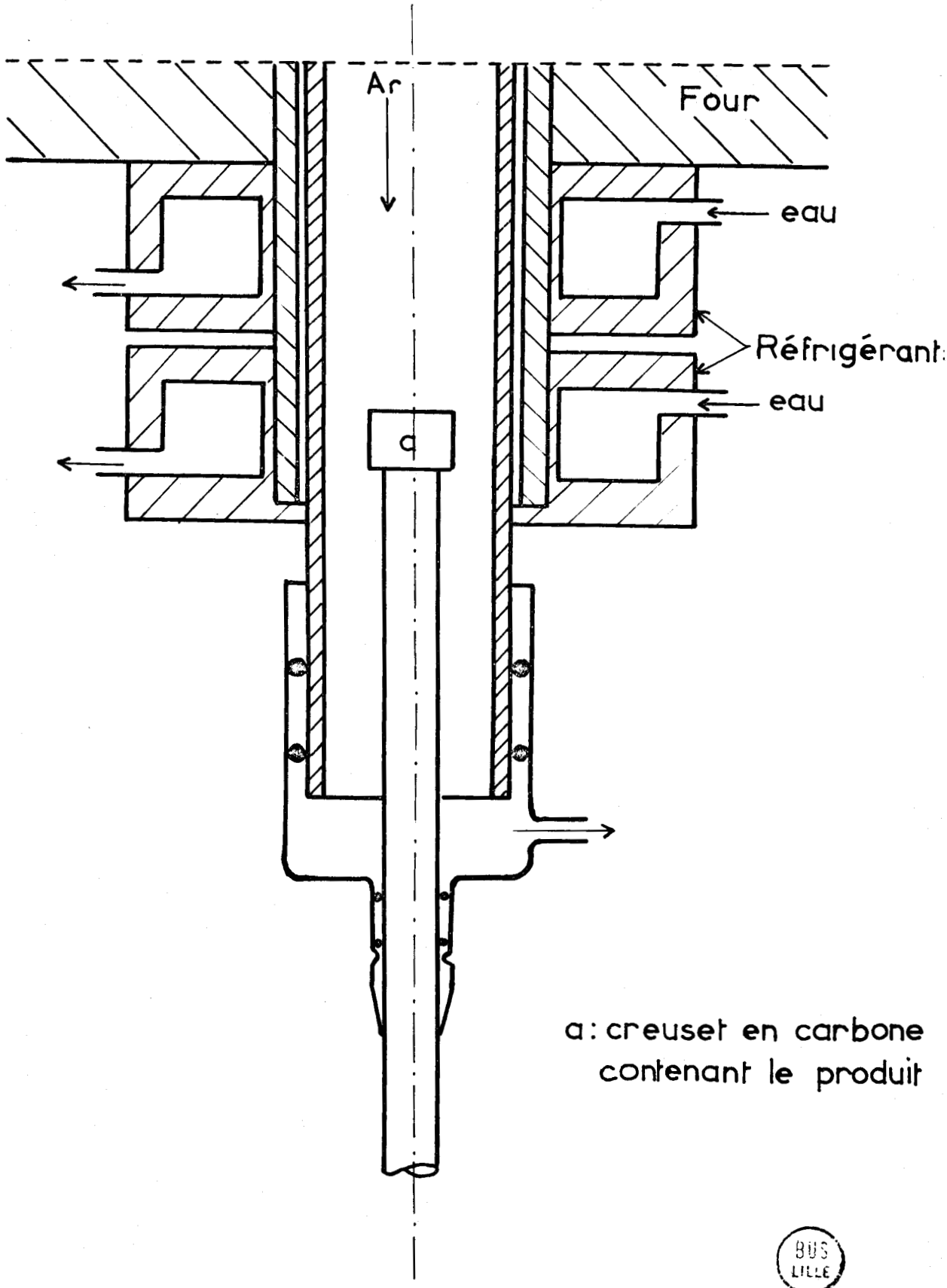


Figure 13

BDS LILLE

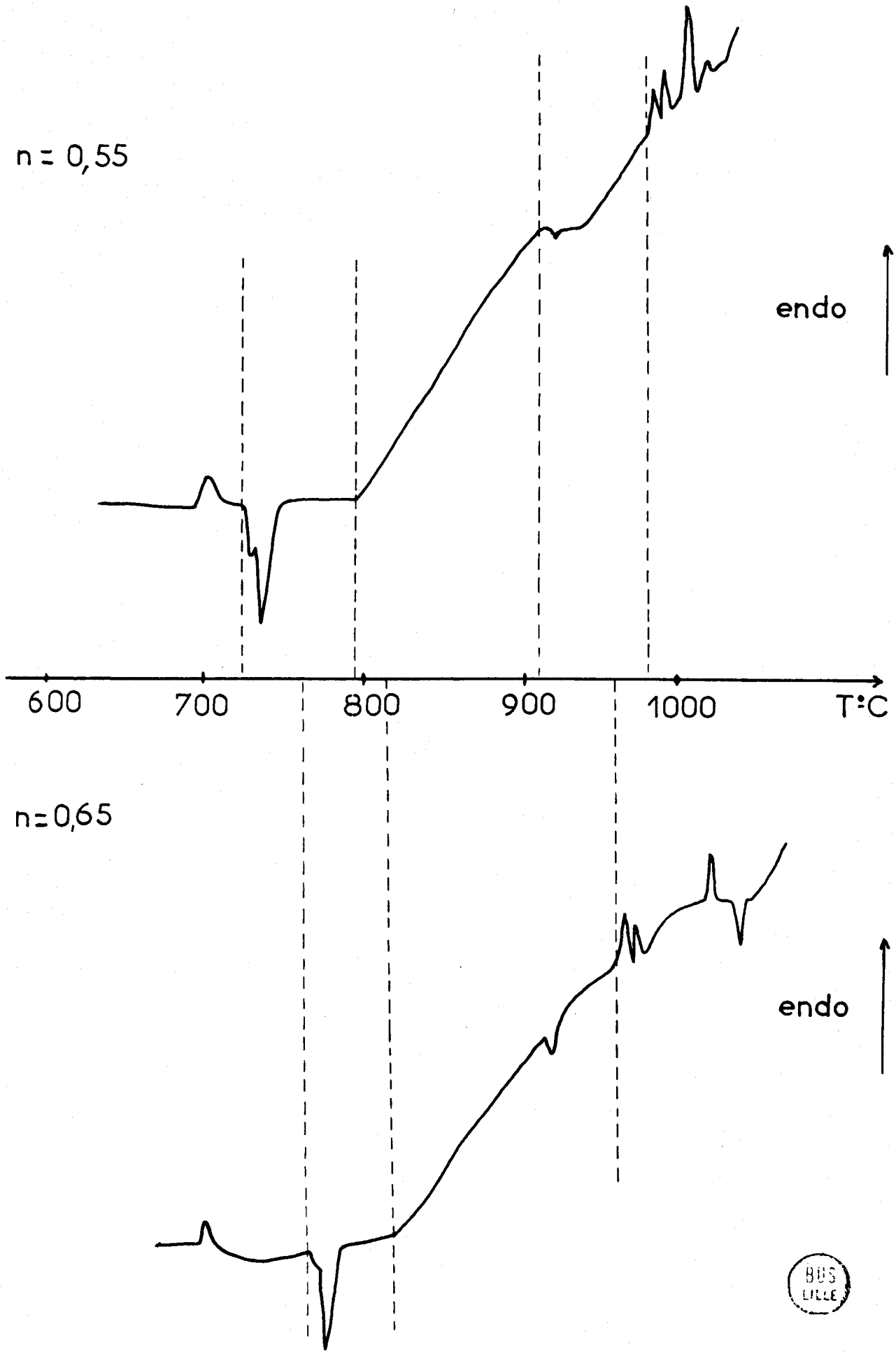


Figure 14.

BUS LILLE

par l'existence d'un pic exothermique important entre 700 et 800°C suivi d'un changement de pente et d'une série de pics endothermiques au voisinage de 1000°C.

Le pic exothermique peut être attribué à la formation de la phase α. Cette phase α est bien évidemment stable par rapport au mélange ThS_2 + SrS puisque, pour ces compositions, elle apparaît sur les clichés de diffraction des rayons X.

Mais nous avons également vu que le mélange α + SrS n'est pas stable par rapport à la phase β, la composition de cette dernière correspondant environ à n = 0,55. La réaction α + SrS → β ne s'effectue qu'au voisinage de 1000°C. Les pics endothermiques peuvent être attribués à cette réaction.

Les pics d'analyse thermique différentielle sont irréversibles. La phase β, une fois formée, se révèle particulièrement stable, même après recuit de plusieurs jours aux températures inférieures à 1000°C.

4 - Diagramme et aspect des phases

En conclusion, il est très difficile de donner la composition exacte des phases existant dans le système ThS_2 - SrS car, en dessous de 1000°C, les températures trop faibles ne permettent pas d'obtenir un équilibre complet tandis qu'au dessus de 1000°C, l'impossibilité de travailler en tubes scellés et la réactivité trop forte de ces sulfures vis à vis des moindres traces d'oxygène rendent le tracé du diagramme très délicat.

Néanmoins, à la lumière des essais qui viennent d'être décrits et en s'appuyant essentiellement sur les résultats obtenus à 1300°C, il semble que le système ThS_2 - SrS comporte deux phases:

- une phase α, riche en sulfure de thorium, non stoechiométrique et dont le domaine d'existence semble décroître lorsque la température augmente. A 1300°C, cette phase α contient environ 75% de ThS_2 en poids (soit 55% en moles), ce qui correspond à une composition voisine de $ThSrS_3$.

- une phase β, plus riche en sulfure de strontium, se formant plus difficilement que α mais semblant plus stable aux températures élevées; cette phase β contient environ 55% en poids de ThS_2 (soit 33% en moles), ce qui corrrespond à une composition voisine de $ThSr_2S_4$.

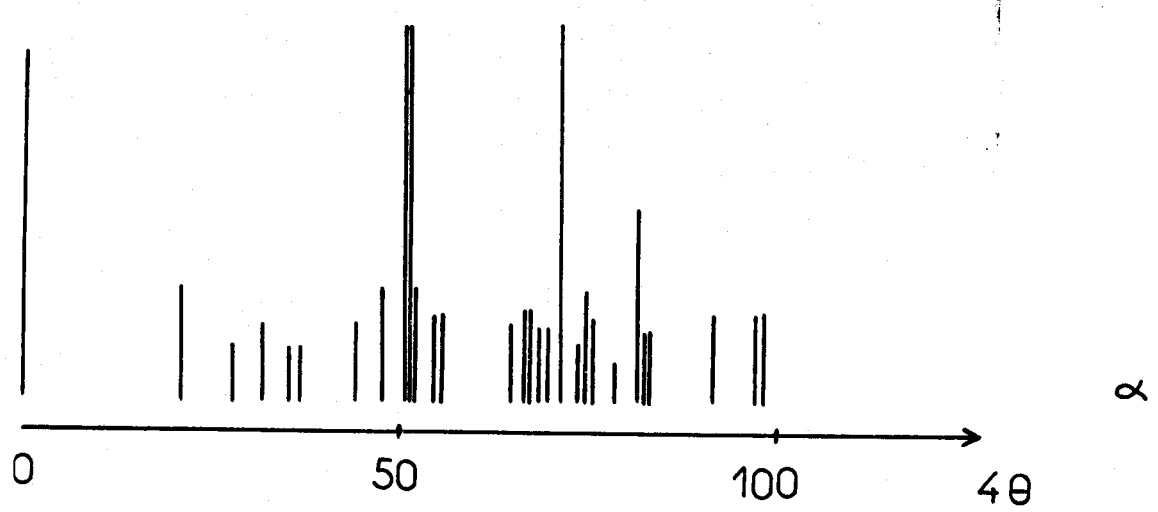
Les spectres des phases α et β ont pu être déterminés en relevant les valeurs de 4θ. Les intensités sont approximatives et basées sur estimation des

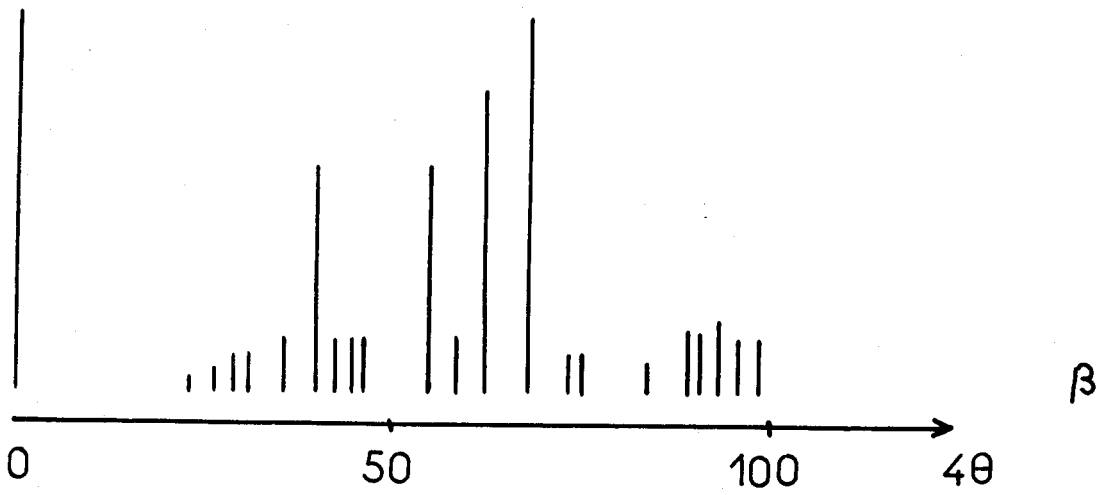
raies obtenues sur les clichés de poudre.

La figure 15 donne les clichés de α et β et le tableau 16 donne les valeurs de 4θ, d et l'intensité des raies de ces deux phases.

La figure 17 donne l'allure du diagramme binaire ThS_2 - SrS. Celui-ci est naturellement imprécis du fait que les seuls renseignements corrects ont été obtenus à 1300°C. Pour les températures inférieures, nous n'avons eu qu'une idée approximative de ce qui se passait.

Les réactions en phase solide ne semblent complètes, dans ce système, qu'au dessus de 1300°C, mais les problèmes technologiques deviennent alors très importants.





BUS LILLE

Figure 15 .

Phase α			Phase β		
4θ	d	I	4θ	d	I
21	8,418	30	23	7,688	4
28	6,320	15	26,2	6,752	6
32	5,534	20	29	6,103	10
35,5	4,993	15	31	5,712	10
36,6	4,844	15	35,5	4,993	14
44	4,037	20	40	4,436	60
47,8	3,72	30	42,5	4,177	14
51	3,49	100	44,2	4,018	14
51,2	3,477	100	46	3,863	14
52	3,424	30	54,5	3,27	60
54,5	3,27	25	58,4	3,056	14
55,5	3,212	25	62	2,882	80
64,5	2,773	20	67,8	2,642	100
66	2,712	25	73	2,46	10
67	2,673	25	74,8	2,402	10
68	2,634	20	83,3	2,167	8
69	2,597	20	89	2,034	16
71	2,526	100	90,6	2,00	16
73	2,460	16	93	1,951	20
74	2,427	30	95,6	1,901	14
75	2,396	25	98,3	1,852	14
78	2,307	12			
81	2,225	50			
82	2,199	20			
82,5	2,187	20			
91	1,992	25			
96,4	1,886	25			
97,6	1,864	25			

BUS LILLE

Tableau 16

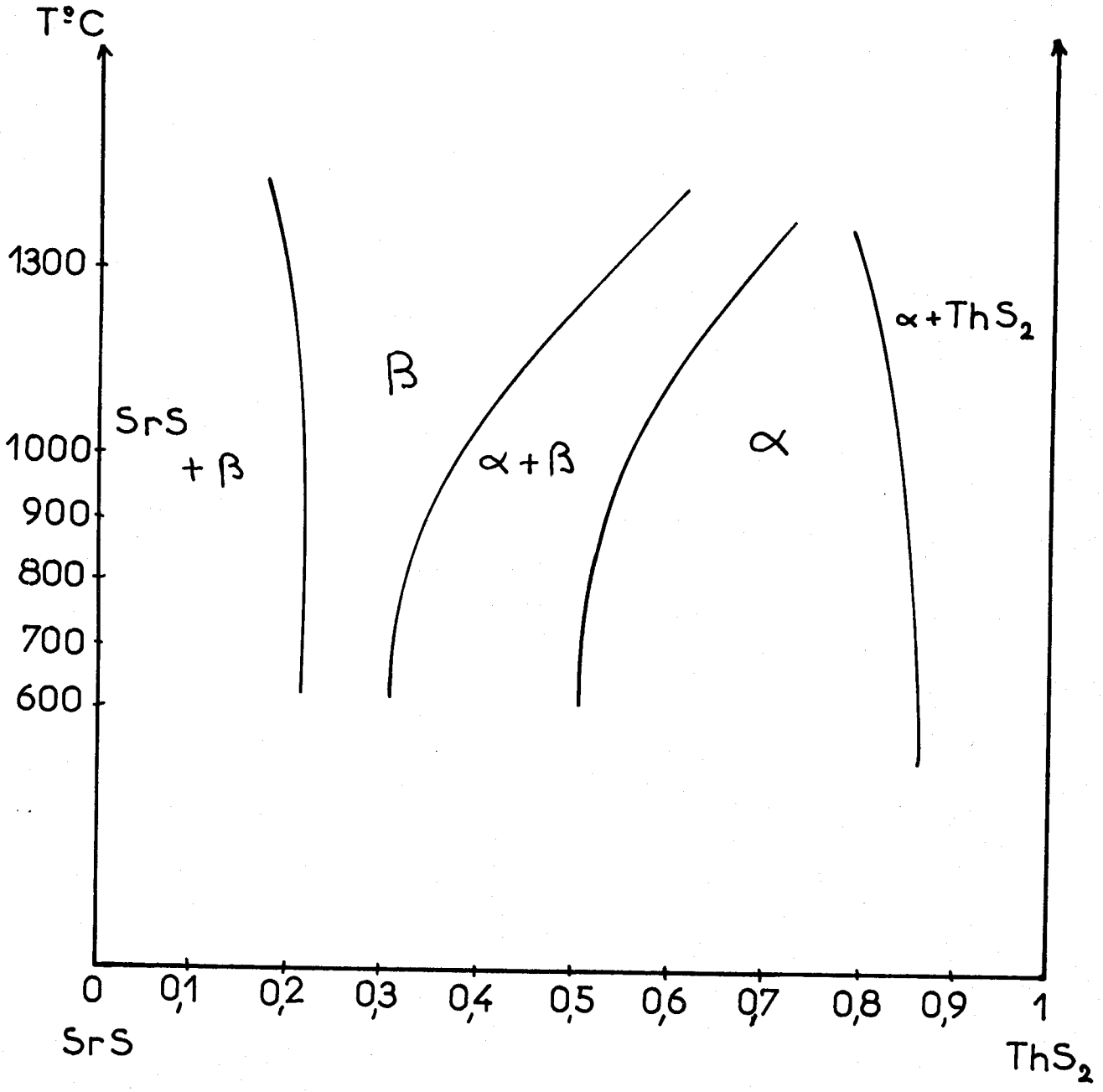


Figure 17.

BUS LILLE

CHAPITRE III

ETUDE DE LA CONDUCTION DES IONS $S^{=}$

AVEC LE SYSTEME BINAIRE ThS_2 - SrS

I - THEORIE DES PILES

1 - Electrolyte solide

Il n'existe pas jusqu'à présent d'électrolyte solide permettant le passage des ions $S^{=}$. Dans la plupart des solides conducteurs, ce sont les électrons qui assurent le passage du courant; il existe cependant un certain nombre de conducteurs que l'on appelle des électrolytes solides, mais qui, en réalité, sont tout simplement des membranes dans lesquelles le passage du courant se fait ioniquement. La structure de ces conducteurs doit donc permettre le passage des ions, ce qui ne peut se faire que si le solide présente des défauts dans sa structure cristalline. La présence de lacunes facilite la mobilité des ions qui sont produits par paires dans les cristaux non dopés afin de maintenir un équilibre statique entre anions et cations.

Parmi les électrolytes le plus souvent utilisés dans des piles, on rencontre:

- soit des cristaux fortement dopés comme la zircone (0,85 ZrO_2; 0,15 CaO).

- soit des structures très désordonnées (sulfures de métaux tel que Ag, Cu dans lesquels la conductibilité est cationique).

- soit n'importe quel oxyde à condition de travailler à une température inférieure de 700°C à la température de fusion; dans ce cas, nous pouvons admettre que les défauts de structure qui assurent la conduction ionique, sont en plus grande concentration que les impuretés et les défauts naturels du cristal. La conductibilité de ces oxydes n'est en général que partiellement ionique. La zircone stabilisée à la chaux est l'un des rares matériaux dans lequel le nombre de transfert ionique est voisin de l'unité.

Si, à notre connaissance, il n'existe pas d'électrolytes solides conducteurs d'ions $S^{=}$, rien n'interdit, a priori, leur existence, les sulfures présentant en général une non stoechiométrie plus étendue que les oxydes. Par

contre, ils lachent plus façilement leurs électrons, ce qui signifie qu'il ne faut guère s'attendre à trouver des composés dont la conduction s'effectue exclusivement par ions $S^{=}$.

Le choix des sulfures de thorium et de strontium n'a pas été fait au hasard, mais par analogie avec la zircone stabilisée à la chaux. On remarque, en effet, que le thorium et le strontium appartiennent aux groupes correspondants du zirconium et du calcium de la classification périodique. Le thorium et le zirconium appartiennent à la colonne IV B, le strontium et le calcium à la colonne II A.

2 - Principe

Prenons le cas des piles à oxygène dont le principe est très connu. Les piles réalisées sont du type:

$$A, A_{(0)} \ / \ \text{électrolyte} \ / \ B, B_{(0)}$$

L'électrolyte est une solution de zirconium et de chaux contenant des lacunes d'ions oxygène et le passage du courant est dû à une migration des ions oxygène à travers les lacunes. C'est cette migration qui permet d'avoir une conduction ionique prédominante.

La réaction qui se passe effectivement dans la pile peut être exprimée en fonction de l'oxygène transporté de l'électrode droite à l'électrode gauche.

$$E = \frac{(\overline{G'}_{O_2} - G^0_{O_2}) - (\overline{G''}_{O_2} - G^0_{O_2})}{4\,F}$$

car nous avons:

$$O_2 + 4e^- \rightleftarrows 2O^{=}$$

$\overline{G'}_{O_2}$ et $\overline{G''}_{O_2}$ = enthalpie libre molaire partielle de O_2 dans la partie gauche et la partie droite de la pile.

$G^0_{O_2}$ = enthalpie libre standard de O_2.

Une pile à oxygène contient:

- une plaquette de métal A et son oxyde $A_{(0)}$

- une plaquette d'électrolyte ZrO_2 - CaO
- une plaquette de mélange B avec son oxyde $B_{(0)}$

L'ensemble est placé entre des disques de platine.

3 - Conduction ionique et électronique

Prenons encore le cas des oxydes. Aux températures élevées, les concentrations en excès d'électrons et en lacunes électroniques dans les électrolytes solides sont reliées aux pressions partielles d'oxygène et à l'atmosphère environnante.

On a en effet:

$$O_{2\,gaz} + 4e^- \text{ (en excès)} + 2 \text{ lacunes anioniques} = 2O^{2-}$$

$$O_{2\,gaz} + 4e^- \text{ (de valence)} + 2 \text{ lacunes anioniques} = 2O^{2-} + 4 \text{ trous électroniques}$$

Pour obtenir une conductibilité électronique négligeable, il faut que la concentration en excès d'électrons et en trous électroniques soit inférieure à la concentration en lacunes anioniques.

En effet, si des électrons sont en trop grand excès, il y aura passage d'un courant parasite dans l'électrolyte par conduction électronique.

II - TECHNIQUE UTILISEE

1 - Appareillage et mode opératoire

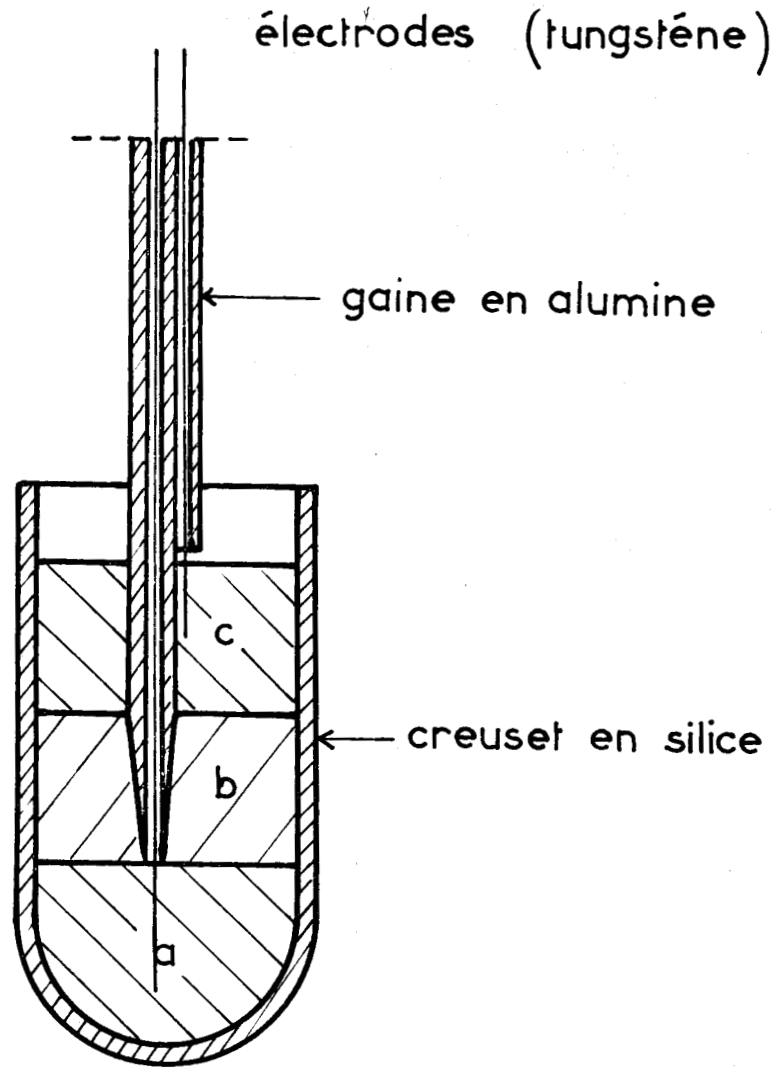
Les piles utilisées sont de la forme:

$$_-\ W,\ M,\ MS\ //\ ThS\ \ SrS\ //\ M',\ M'S,\ W\ _+$$

Si on considère les pôles suivants: positif pour M', M'S et négatif pour M, MS, la réaction chimique à l'intérieur de chaque pile sera:

$$S + M \rightleftarrows MS$$

$$M'S \rightleftarrows M' + S$$



a : M_1M_1S
b : électrolyte solide
c : M_2M_2S

Figure 18.

BUS LILLE

ce qui donnera comme réaction globale:

$$M'S + M \rightleftarrows MS + M'$$

Les mélanges M, MS, M', M'S ainsi que l'électrolyte, sont placés dans un creuset en quartz; les électrodes en W sont isolées l'une de l'autre par une gaine en alumine à deux trous. Elles ne doivent, en outre, n'avoir aucun contact avec l'électrolyte, mais l'être avec soit M, MS soit M', M'S. (Fig. 18).

L'ensemble est placé dans un tube de silice opaque fermé à son extrémité par un tube de verre possédant un robinet à vide. L'étanchéité se fait à l'aide de joints toriques qui facilitent la mise en place de la pile avec ses électrodes, celles-ci étant soudées au tube de verre (Fig. 19).

Avant la montée de la température, un vide très poussé devra régner à l'intérieur pour qu'il n'y ait aucune trace d'oxygène susceptible d'oxyder l'électrolyte solide. Le vide n'est pas fait continuellement pendant toute la durée de l'expérience de façon à ne pas contrarier l'équilibre en pression de soufre qui s'établit dans chaque compartiment.

L'enregistrement des forces électromotrices se fait à l'aide d'un enregistreur BECKMAN possédant différentes gammes de mesure: 1 mV, 10 mV, 100 mv.

Prallèlement à la mesure de la température, la résistance de la pile est évaluée.

2 - <u>Principe et détermination de la conduction des électrolytes</u>

Si on considère la pile:

$$_{-}W, M, MS \;//\; ThS_2\ SrS \;//\; M', M'S, W_{+}$$

il est possible de décomposer le phénomène de la réaction globale:

$$M'S + M \rightleftarrows MS + M' \qquad (1)$$

de la façon suivante:

à la cathode: $M\ (\text{métal}) \rightleftarrows M^{2+}_{MS} + 2e^{-}$

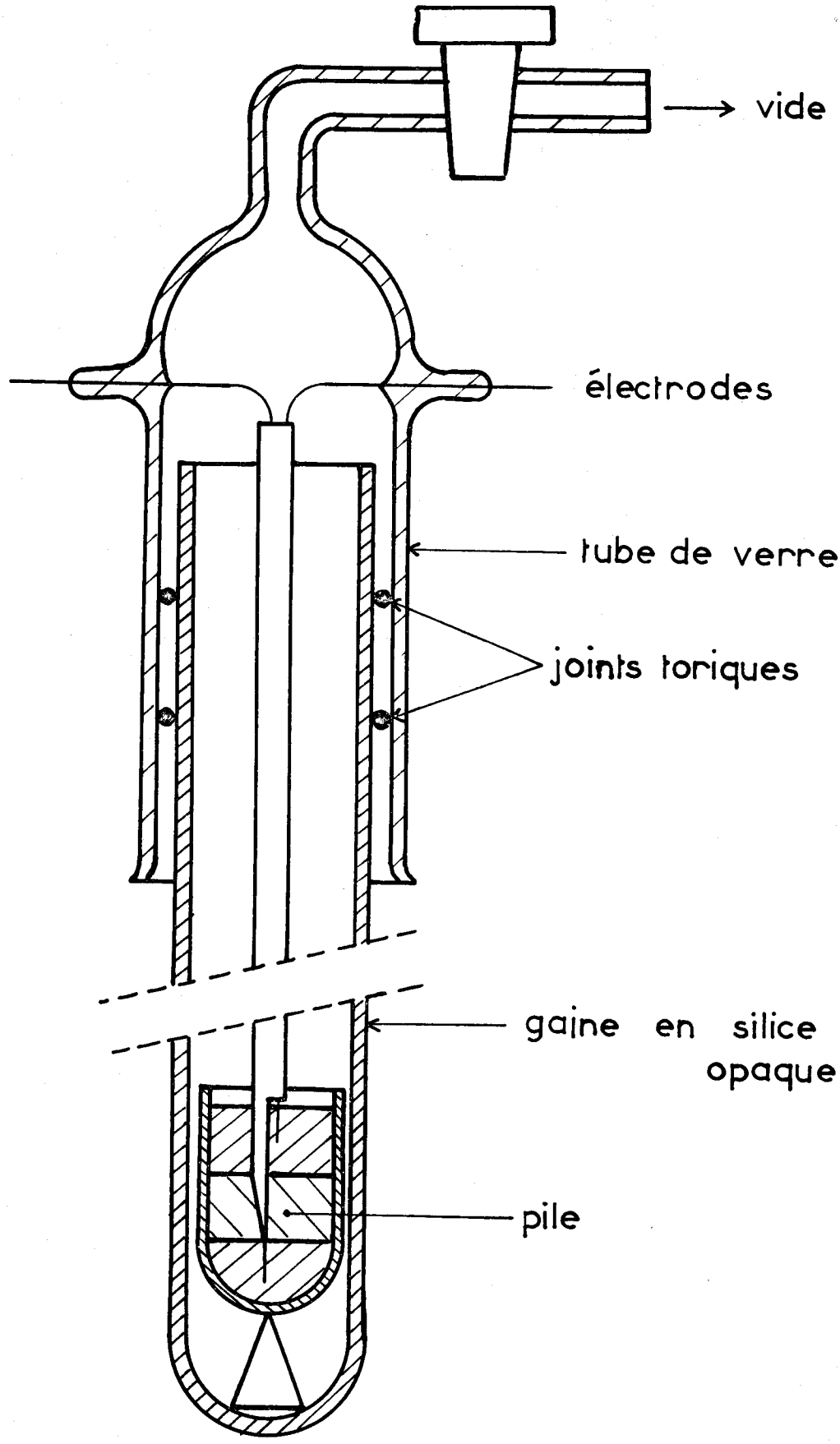


Figure 19.

BUS LILLE

à l'anode: $M'^{2+}_{M'S} + 2e^- \rightleftarrows M'$ (métal)

le transfert des anions $S^=$ se faisant à travers l'électrolyte ThS_2 - SrS

$$S^=_{(M'S)} \rightarrow S^=_{(MS)}$$

On peut aussi considérer les demi-piles dont les réactions sont:

à la cathode: $S^=_{(MS)} \rightleftarrows 1/2S_2 + 2e^-$

à l'anode: $1/2S_2 + 2e^- \rightleftarrows S^=_{(M'S)}$

Soient P'_{S_2} et P_{S_2} les pressions partielles de S_2 au dessus des sulfures M'S et MS. On suppose bien entendu que le nombre de transfert des ions $S^=$ est 1. L'enthalpie libre de la réaction globale (1) sera donc:

$$\Delta G_1 = - RT \log K = - 1/2RT \log \frac{P_{(S_2)}}{P'_{(S_2)}}$$

K, constante d'équilibre de la réaction (1) à la température mesurée, peut s'exprimer en fonction des pressions partielles P_{S_2} et P'_{S_2}:

$$M + 1/2S_2 \rightleftarrows MS \qquad (2)$$

$$M' + 1/2S_2 \rightleftarrows M'S \qquad (3)$$

$$\Delta G_1 = \Delta G_2 - \Delta G_3 = RT \log(P_{S_2}/P'_{S_2})$$

$$\Delta G_1 = - nFE \qquad \text{avec } n = 2$$

Soit:

$$E = \frac{\Delta G_2 - \Delta G_3}{2F} = - RT \log \left[\frac{P_{(S_2)}}{P'_{(S_2)}}\right]^{1/2}$$

ΔG_2 et ΔG_3 sont les enthalpies libres standard de formation des sulfures MS et M'S à la température mesurée. Elles sont données, pour de nombreux sulfures dans les tables de l'ouvrage de KUBASCHEWSKI (24).

Les valeurs de E théorique sont donc facilement calculables. Une comparaison de E_{th} et E_{exp} permettra de déterminer la conduction de chaque

mélange ThS_2 - SrS.

Lorsque $E_{exp} < E_{th}$, cela signifie que l'électrolyte possède une conductibilité électronique partielle. Le nombre de transfert ionique t_i est donné par la formule théorique:

$$E = \frac{1}{2F}\int_{\mu(S)}^{\mu'(S)} t_i \, d\mu(S)$$

En pratique, cette expression se réduit à:

$$E = t_i \frac{\Delta G_2 - \Delta G_3}{2F}$$

soit:

$$t_i = E_{exp}/E_{th}$$

III - CONDUCTION AVEC LA PILE W, Ag, Ag_2S/ThS_2 SrS/Cu, Cu_2S, W

1 - Préparation des sulfures d'argent et de cuivre

Le sulfure d'argent est préparé par voie humide: Ag_2S est précipité dans une solution de nitrate d'argent par H_2S. Le précipité, placé dans un verre fritté est décanté et lavé plusieurs fois à l'eau distillée avant d'être séché dans une étuve à 150°C. Pour éliminer les dernières traces d'oxygène dues surtout à l'eau, Ag_2S est chauffé sous vide à 700°C en présence de ThS_2 pendant 48 heures.

Le sulfure de cuivre est préparé par union directe du cuivre avec le soufre à l'aide de tubes scellés que l'on porte à 700°C pendant 24 heures. On n'obtient pas un sulfure rigoureusement stoechiométrique mais dans notre cas, ceci est peu important, puisque le sulfure est destiné à être utilisé en présence de cuivre métal. Comme pour le sulfure d'argent, les traces d'oxygène sont éliminées par chauffage sous vide du sulfure de cuivre en présence de sulfure de thorium à 900°C pendant 48 heures.

2 - Résultats

Ag_2S ayant un point de fusion assez bas (825 à 842°C) est placé au fond du creuset de silice mélangé avec de l'argent en poudre.

Le sulfure de cuivre mélangé avec son métal en poudre, est placé au dessus de l'électrolyte, son point de fusion étant de l'ordre de 1100°C.

L'électrolyte solide utilisé, en l'occurence ThS_2 - SrS est d'abord formé à 1300°C puis broyé dans un creuset en agate avant d'être placé entre Cu, Cu_2S et Ag, Ag_2S.

a) Potentiel théorique

Dans chaque compartiment de la pile nous avons:

$$2Ag_2S \rightleftarrows 4Ag + S_2 \qquad \Delta G_1$$

$$2Cu_2S \rightleftarrows 4Cu + S_2 \qquad \Delta G_2$$

Les tables donnent:

$\Delta G_1 = 41980 - 16,52T$ entre 452 et 1115°K

$\Delta G_1 = 51800 - 24,33T$ entre 1234 et 1500°K

$\Delta G_2 = 68300 - 57,48T + 12,44T \log T$ entre 623 et 1360°K

L'enthalpie libre standard de la réaction globale qui s'effectue dans la pile est donc:

$$\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2 = - nFE$$

Soit entre 452 et 1115°K

$$\Delta G = - 26400 + 40,96T - 12,44T \log T$$

entre 1234 et 1500°K

$$\Delta G = - 11500 + 33,15T - 12,44T \log T$$

Le tableau suivant donne les valeurs des forces électromotrices théoriques, calculées à différentes températures:

T°K	900	1000	1073	1100	1250	1300	1400
ΔG_{cal}	-22584	-22760	-22898	-22962	-23220	-23763	-24882
E_{mV}	244,6	246,5	247,9	248,6	251,4	257,3	269,4

Le pôle positif correspond donc au mélange Ag, Ag_2S, c'est à dire à l'électrode où règne la pression de soufre la plus élevée.

La figure 20 représente la courbe E = f(T).

b) Valeurs obtenues

La première pile expérimentée avait comme électrolyte solide ThS_2 - SrS dont la valeur de n était 0,80 (soit 61,78% en mole de ThS_2).

Les résultats obtenus avec celle-ci sont assez décevants. Des mesures peuvent être effectuées dès 634°C, température au dessus de laquelle la résistance de la pile, de l'infini au départ, descend suffisamment bas (5 KΩ).

Jusque environ 900°C, l'équilibre est long à se réaliser et, en général, il faut attendre 24 heures pour pouvoir faire une mesure (aux températures plus élevées, il est plus rapide à se stabiliser). La manipulation peut donc durer entre huit et quinze jours.

La courbe obtenue E = f(T) (Fig. 21) montre un abaissement du potentiel après 700°C et une chute brutale à 950°C avant de remonter à une valeur normale. Cette cassure correspond également à un autre phénomène: la résistance de la pile qui allait en décroissant jusque 927°C (où elle était de 10 Ω) augmente dès 970°C (12 Ω).

Le tableau suivant donne les valeurs de E et de la résistance en fonction de chaque température:

T°C	634	664	704	782	852	897	927	970	999	1064	1095	1114	1158	1193
EmV	15	17	17,1	12	10	7,1	3,9	17,2	14	12,5	10	11	11	12
R Ω	5000	1800	1600	580	120	40	10	12	19	60	60	60	160	180

Comme on peut le constater, les valeurs de la résistance de la pile présentent un palier aux environs de 1100°C puis une augmentation assez brutale. Cette température correspond à la fusion de Cu_2S. Le phénomène est aussi remarquable sur la courbe E = f(T): le potentiel diminue jusque 1100°C, se stabilise puis augmente.

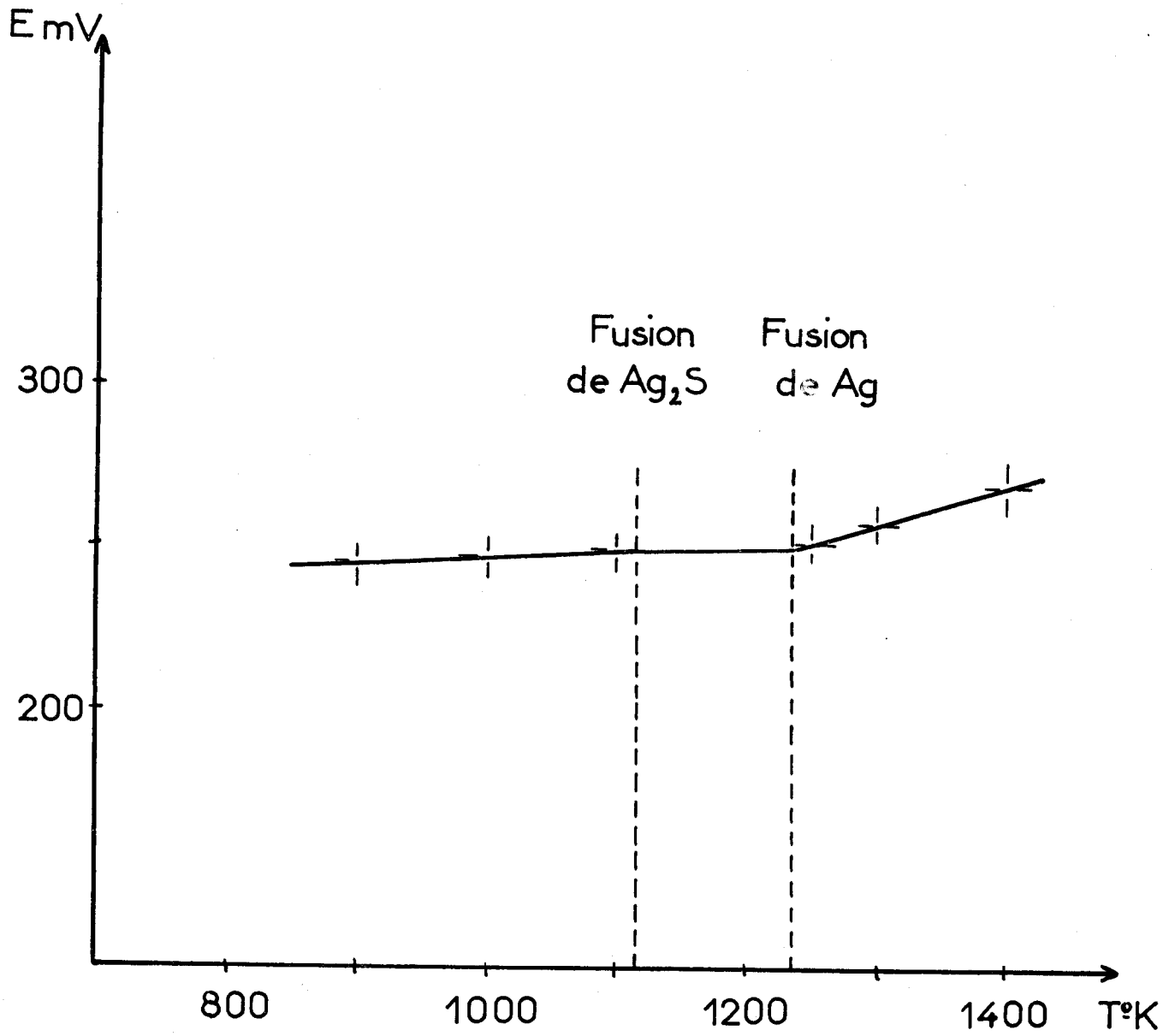


Figure 20 .

$E_{th} = f(T)$ de la pile

$W, Ag, Ag_2S \,\|\, ThS_2\, SrS \,\|\, Cu, Cu_2S, W$

BUS LILLE

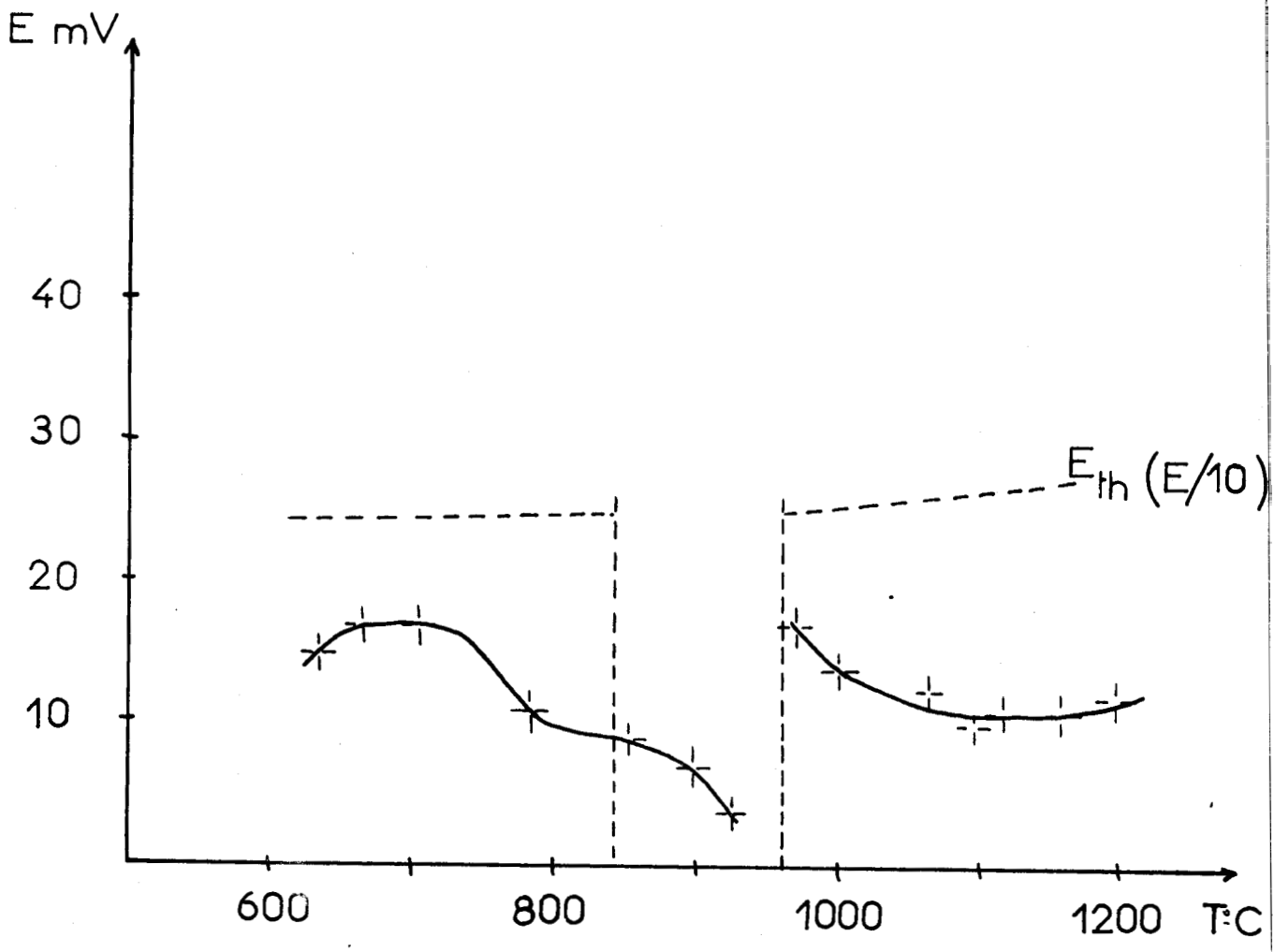


Figure 21.

$E_{exp} = f(T)$ de la pile

$W, Ag, Ag_2S \,\|\, \begin{matrix} ThS_2SrS \\ n=0{,}80 \end{matrix} \,\|\, Cu, Cu_2S, W$

BUS LILLE

Plusieurs causes peuvent expliquer cette cassure qui apparaît aux alentours de 900°C:

- la fusion de Ag_2S qui a lieu entre 825 et 842°C; de plus, vers ces températures, la pression de soufre au dessus du sulfure commence à devenir non négligeable.

- la réactivité du sulfure d'argent sur la silice. On remarque en effet, une attaque du creuset une fois la pile démontée.

- Un changement de phase dans l'électrolyte solide ThS_2 - SrS. L'étude du diagramme nous a montré que 900°C était la température où se formait la phase β.

Un autre phénomène peut influer sur les mesures effectuées: l'électrode de tungstène se trouvant dans le mélange Ag, Ag_2S peut se sulfurer. En effet la figure 22 nous montre que l'équilibre:

$$W + S_2 \rightleftarrows WS_2$$

se trouve entre ceux de

$$2Ag + 1/2S_2 \rightleftarrows Ag_2S$$

et

$$2Cu + 1/2S_2 \rightleftarrows Cu_2S$$

En se sulfurant le tungstène modifie l'équilibre des pressions de soufre dans la pile. Ce phénomène peut également perturber la conduction du courant.

Cette première expérience, bien que peu convaincante, montre cependant que l'électrolyte ainsi constitué possède une faible conduction ionique, de l'ordre de 7%. Pour le vérifier, et s'assurer ainsi que les forces électromotrices mesurées ne provenaient pas de phénomènes parasites, il était intéressant de procéder à la même expérience mais cette fois-ci avec comme électrolyte, un sulfure ayant une conduction pratiquement électronique.

IV - CONDUCTION AVEC LA PILE W, Ag| Ag_2S//FeS//Cu, Cu_2S, W

Le sulfure de fer ayant une conduction entièrement électronique est donc choisi comme électrolyte solide.

Le sulfure de fer est préparé par chauffage de la poudre de fer sous courant H_2 - H_2S à 850°C, 950°C. Le refroidissement doit être fait sous azote pour obtenir FeS très pur.

Le tableau suivant donne les résultats expérimentaux:

T°C	596	704	780	900	1058
EmV	-0,1	0,23	0,34	-1,4	0,34
R Ω	2	2	2	900kΩ	2

La figure 23 donne E = f(T)

La résistance initiale à température ambiante était de 300 KΩ et dès 300°C, de 4Ω. On remarque qu'il n'existe qu'un très faible potentiel aux bornes de la pile et que la température de 900°C présente encore la même anomalie. On a, là encore, une chute de potentiel et une augmentation brutale de la résistance.

Cette expérience nous amène à constater deux choses:

- l'électrolyte solide ThS_2 - SrS n'est pas en cause dans la chute de potentiel qui se produit à 900°C

- ThS_2 - SrS est susceptible de conduire les ions $S^{=}$

Ceci nous amène donc à étudier les autres compositions de ThS_2 -SrS, mais cependant, avec une autre pile.

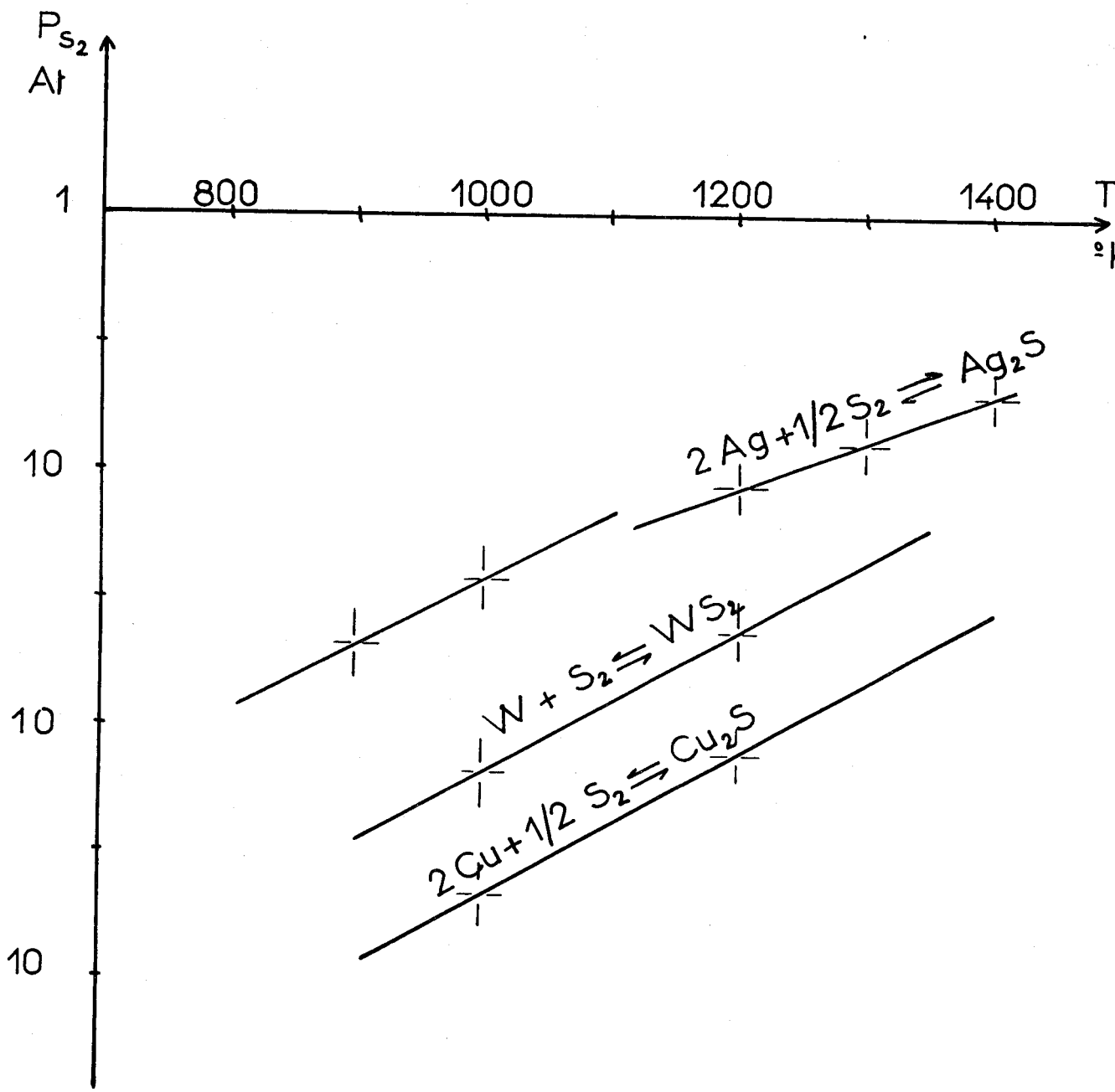


Figure 22.

BUS LILLE

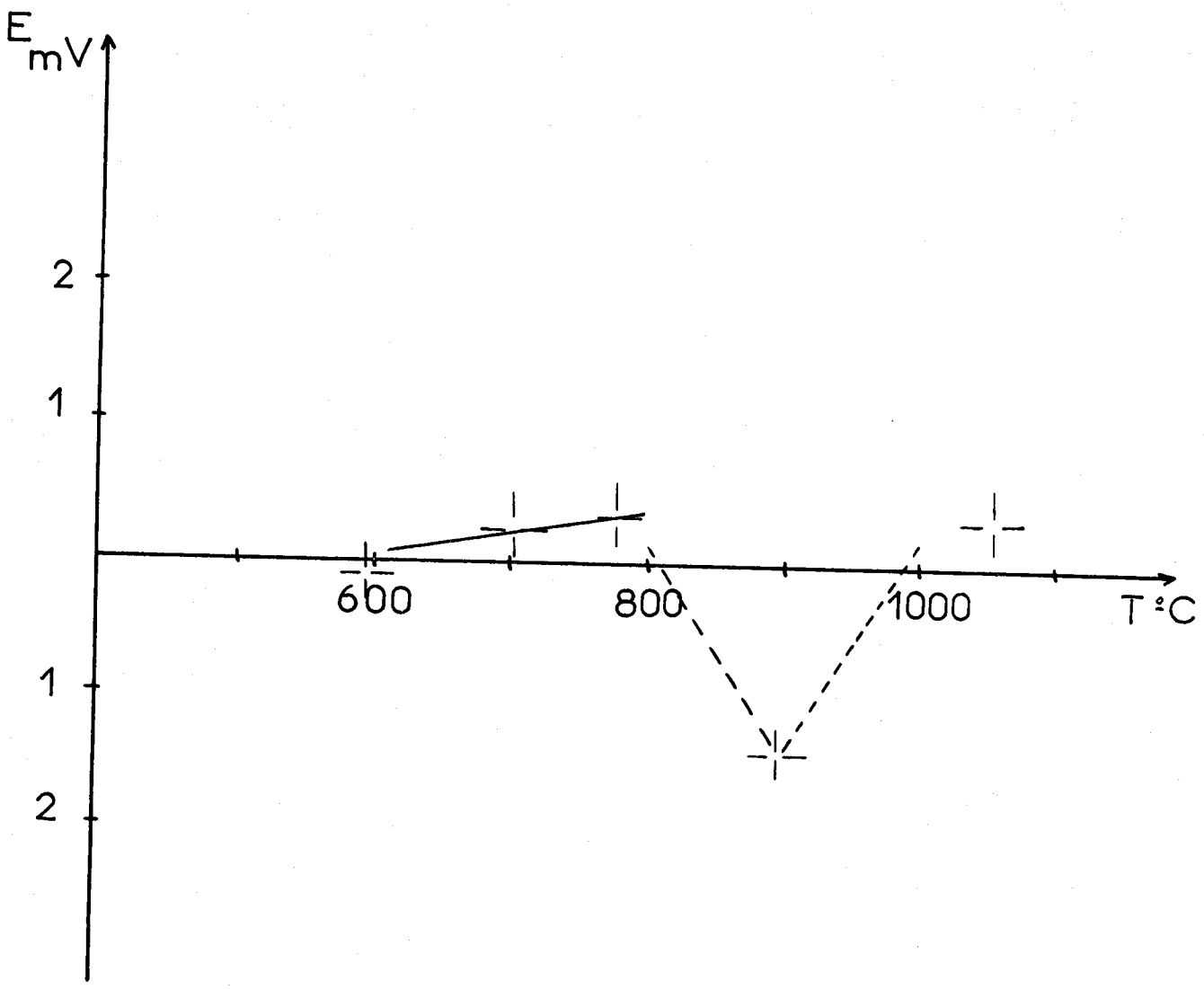


Figure 23.

E = f(T) de la Pile

W, Ag, Ag_2S || FeS || Cu, Cu_2S, W

BUS LILLE

V - CONDUCTION AVEC LA PILE W, Cu, Cu_2S//ThS_2 SrS//Fe, FeS, W

L'emploi du sulfure de fer au lieu de Ag_2S présente deux avantages:

- sa température de fusion beaucoup plus élevée (1530°C)
- l'équilibre W - WS_2 ne se situe pas entre les équilibres Cu - Cu_2S et Fe - FeS et de ce fait, il n'y a pas de risque de sulfuration du W comme dans l'autre pile.

a) Potentiel théorique

Les réactions chimiques sont les suivantes:

$$2FeS \rightleftarrows 2Fe + S_2 \qquad \Delta G_1$$

$$2Cu_2S \rightleftarrows 4Cu + S_2 \qquad \Delta G_2$$

La réaction globale est:

$$2FeS + 4Cu \rightleftarrows 2Fe + 2Cu_2S \qquad \Delta G$$

Les tables donnent:

$\Delta G_1 = 71820 - 25,12T$ entre 412°K et 1179°K

$\Delta G_1 = 72140 - 25,48T$ entre 1179 et 1261°K

$\Delta G_2 = 68300 - 57,48T + 12,44T \log T$

L'expression de l'enthalpie libre sera donc:

$\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2 = 3520 + 32,36T - 12,44T \log T$ entre 412 et 1179°K

$\Delta G = \qquad = 3840 + 32T - 12,44T \log T$ entre 1179 et 1261°K

Le tableau suivant donne les f.e.m. théoriques:

T°K	950	1000	1100	1150	1200	1230	1260	1300
ΔG_{cal}	-955,64	-1440	-2483,36	-3042,36	-3738,24	-4080,7	-4430,64	-4854,92
EmV	10,34	15,59	26,87	32,92	40,47	44,17	47,97	52,55

La courbe E = f(T) est représentée sur la figure 24. On peut remarquer l'existence d'une discontinuité à 1179°K, température qui correspond à la transition Feα ⇄ Feγ. En réalité, la discontinuité ne devrait s'observer que sur la dérivée. Il existe donc un léger manque de rigueur dans les expressions analytiques proposées par la littérature.

Le pôle positif sera le mélange Fe, FeS; le pôle négatif Cu, Cu_2S. La pile est construite de la même façon que précédemment. Cu, Cu_2S est mis cette fois-ci au fond du creuset, ce qui permet de faire le vide plus facilement. En effet, la fine poudre de cuivre était attirée vers la pompe à palettes et détruisait ainsi l'homogénéité du mélange Cu, Cu_2S.

b) Résultats expérimentaux

Les différentes piles expérimentées utilisaient comme électrolyte solide les mélanges: ThS_2 - SrS dont les compositions étaient les suivantes:

n	% en mole de ThS_2	% en mole de SrS
0,50	28,78	71,12
0,60	37,73	62,27
0,65	42,86	57,14
0,70	48,53	51,47
0,80	61,78	38,22

L'expérience dure entre huit et quinze jours, comme pour les piles précédentes. Les résultats obtenus avec ces nouvelles piles sont maintenant exploitables.

Les figure 25, 26, 27 donnent l'allure des courbes E = f(T) pour n = 0,50; n = 0,80; n = 0,60; n = 0,65; n = 0,70.

On peut remarquer que celles-ci n'ont pas toutes la même allure:

- les piles n = 0,60; 0,65 et 0,70 ont d'abord des potentiels qui décroissent avant de donner les bonnes valeurs

- celle avec n = 0,50 donne des valeurs légèrement croissantes

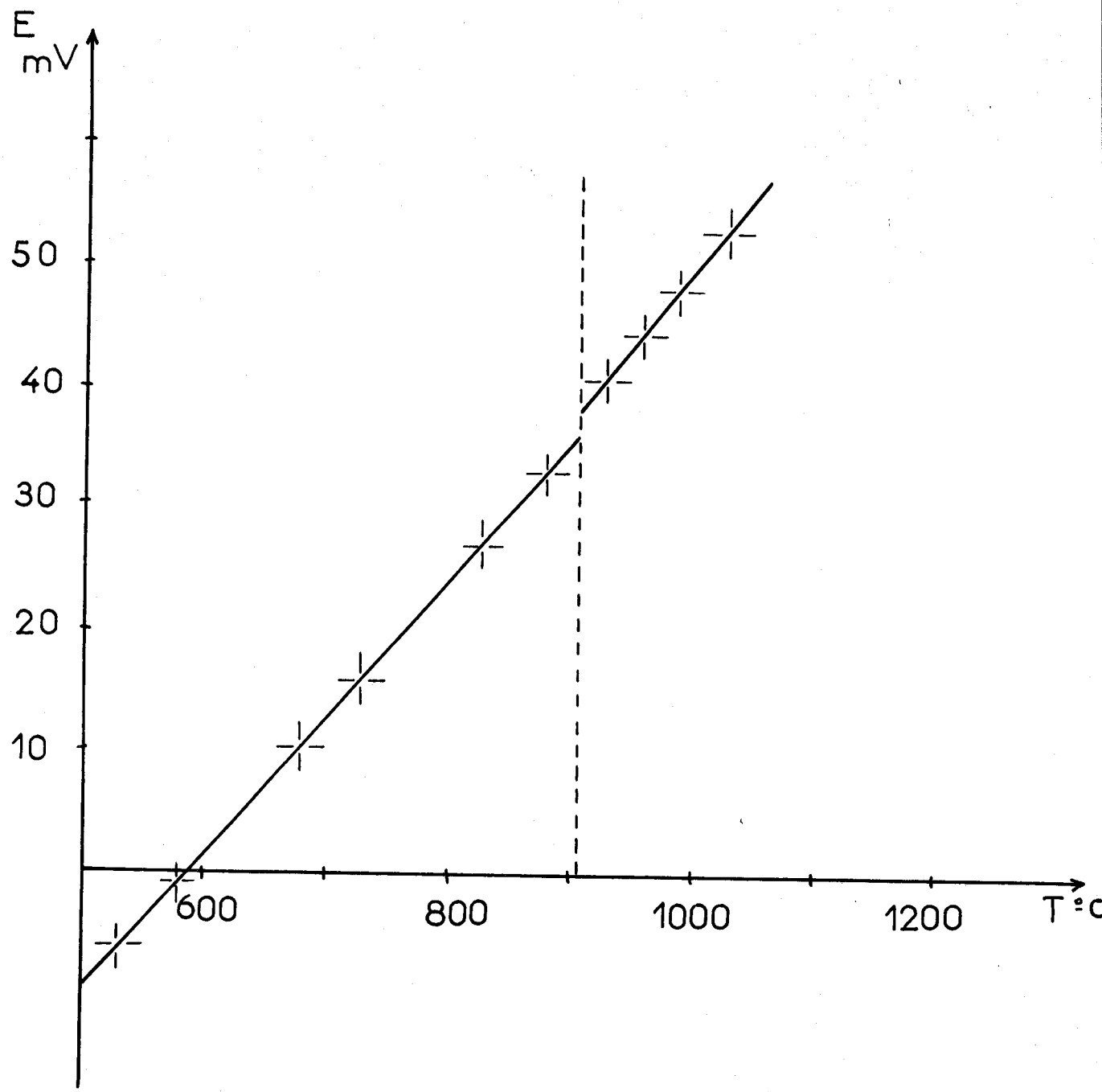


Figure 24.

$E_{th} = f(T)$ de la pile

$W, Cu, Cu_2S \,||\, ThS_2\, SrS \,||\, Fe, FeS, W$

BUS LILLE

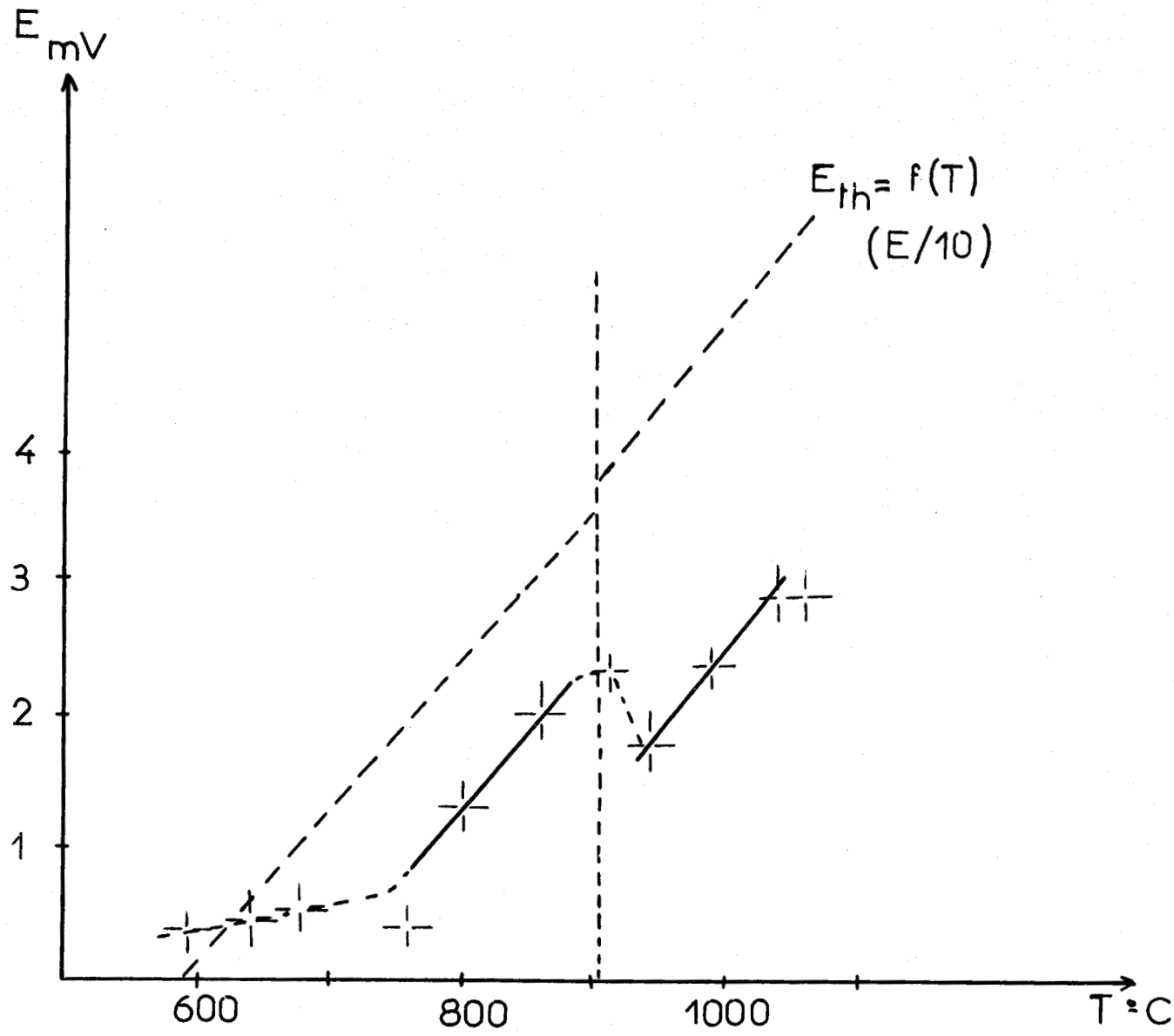


Figure 25.

$E_{exp} = f(T)$ de la pile

$W, Cu, Cu_2S \,\|\, \begin{matrix} ThS_2SrS \\ n = 0{,}50 \end{matrix} \,\|\, Fe, FeS, W$

BUS LILLE

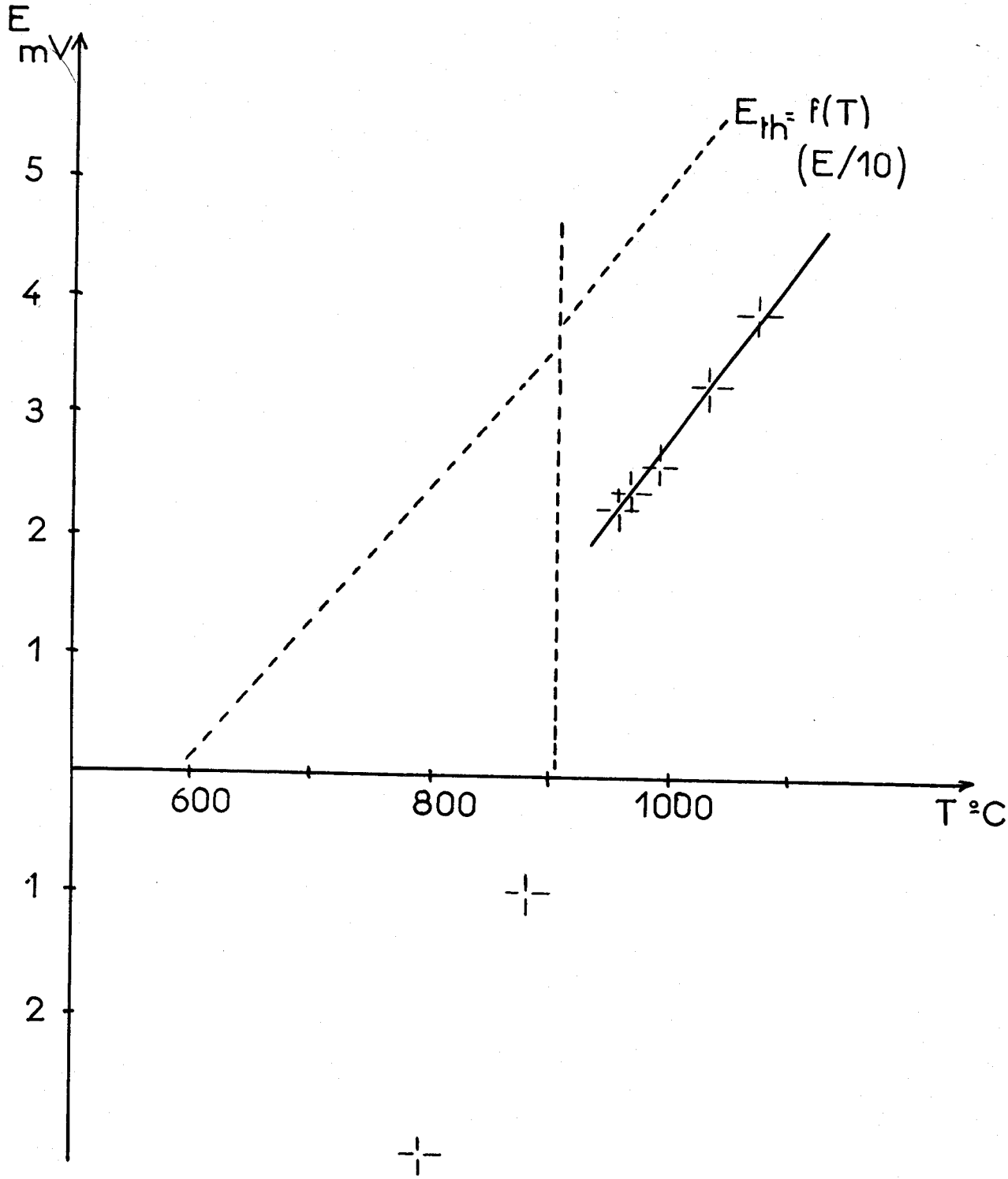


Figure 26 .

$E_{exp} = f(T)$ de la pile

$W, Cu, Cu_2S \,\|\, \begin{matrix} ThS_2\,SrS \\ n = 0{,}80 \end{matrix} \,\|\, Fe, FeS, W$

BUS LILLE

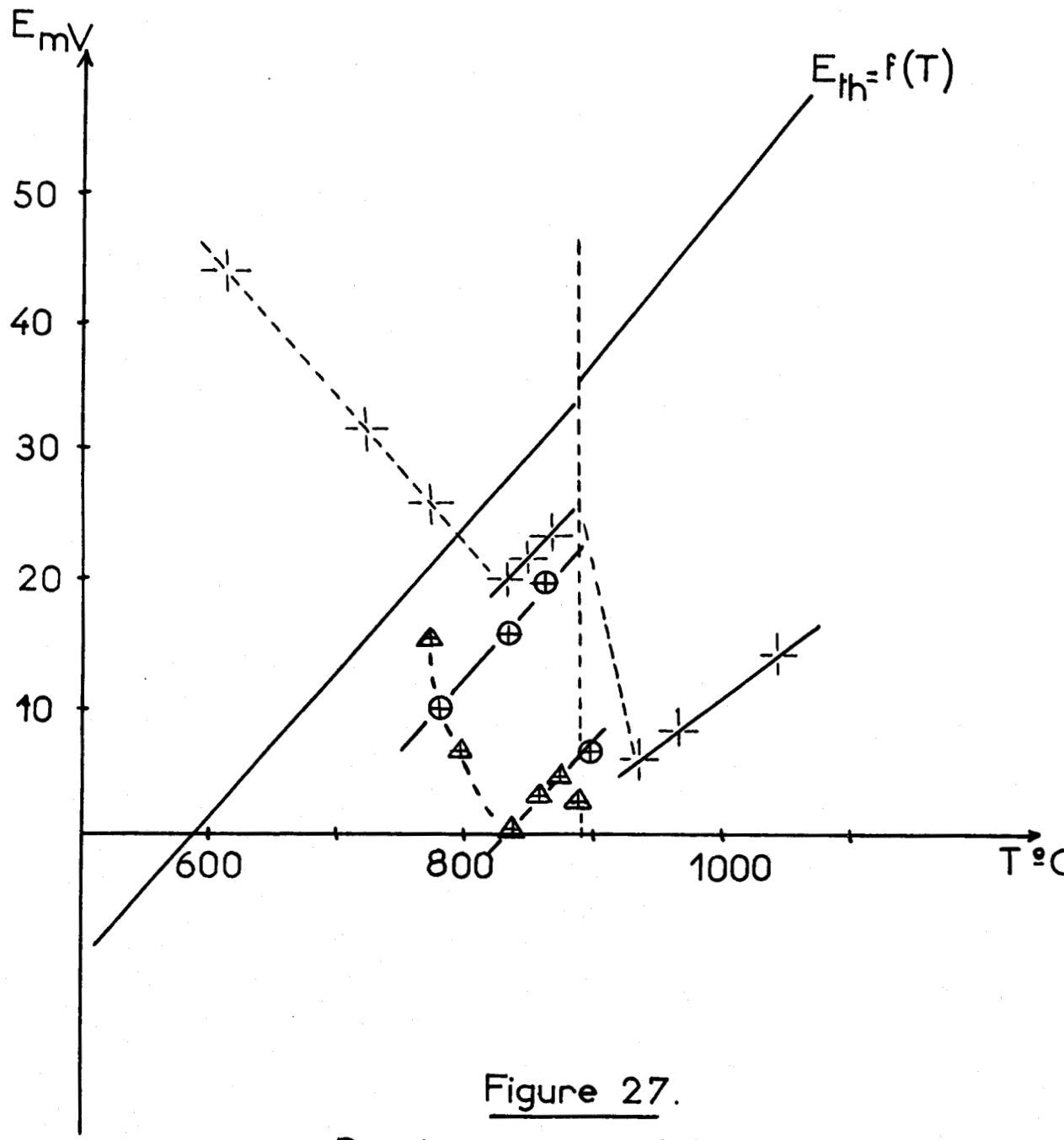


Figure 27.

Courbes $E_{exp} = f(T)$ des piles

$W, Cu, Cu_2S \,\|\, ThS_2\, S_n\, rS \,\|\, Fe, Fe\,S, W$

-|- n = 0,65

⊕ n = 0,60

△ n = 0,70

BUS LILLE

- pour n = 0,80, les valeurs sont d'abord négatives.

Cela provient de la préparation de la pile. La première fut celle avec n = 0,80 et elle fut montée de la façon suivante: les différents mélanges Cu, Cu_2S; ThS_2-SrS; Fe, FeS furent placés successivement les uns au-dessus des autres.

Cette méthode ne s'avérait pas commode. En effet, on risquait en plaçant la pile dans la gaine de silice, de déplacer les électrodes et ainsi, d'avoir des contacts parasites.

C'est pourquoi, la deuxième pile expérimentée (avec n = 0,50) fut confectionnée de façon différente: le mélange Cu, Cu_2S fut d'abord placé avec les électrodes et chauffé pendant 24 heures à 800°C, sous vide, avant la mise en place des autres produits. Cependant, un inconvénient intervenait en faisant le vide: la fine poudre de cuivre était plus ou moins aspirée, ce qui faisait que les piles n = 0,60; 0,65 et 0,70 furent préparées de manière analogue en mettant d'abord Cu, Cu_2S et ThS_2-SrS.

Plusieurs remarques sont à faire:

- L'analyse des courbes E = f(T) nous montre que les potentiels relevés sont valables entre 780 et 880°C et en plus, pour n = 0,50 entre 940 et 1000°C. La pile avec n = 0,80 ne donne de bonnes valeurs qu'à des températures supérieures à 950°C.

En dehors de ces domaines de température, les points relevés sont disparates (pour T < 750°C, la résistance aux bornes de la pile est souvent trop importante pour l'enregistreur utilisé).

- Aux environs de 900°C, on assiste à une chute de potentiel qui semble liée à un changement de structure de l'électrolyte impliquant une augmentation brusque de la conductibilité électronique. Le changement de structure n'est pas détectable par l'analyse radiocristallographique. Par ailleurs, il semblerait peu vraisemblable de mettre en cause la transformation allotropique du fer. D'autre part, une fois les piles démontées, l'analyse des différents produits laisse apparaître qu'il n'y a aucune attaque de la silice et aucune réaction entre l'électrolyte et les sulfures de cuivre ou de fer.

- Une autre constatation fut faite avec la résistance initiale aux bornes de la pile:

pour n = 0,50 R_0 = 15 kΩ

n = 0,60 R_0 = 20 MΩ

n = 0,65 R_0 = 80 MΩ

n = 0,70 R = ∞

Ces différentes valeurs nous montrent que la résistivité du mélange ThS_2 - SrS varie suivant les phases contenues:

- n = 0,50 ne contient que la phase β
- n = 0,60: nous avons toujours β mais α est présent en faible quantité
- n = 0,65: l'aspect est le même, mais α devient un peu plus important.
- n = 0,70: α se trouve maintenant en quantité importante.

La résistivité croît donc rapidement suivant l'importance de la phase α. Nous ne pouvons rien dire avec la pile où ThS_2 - SrS avait la composition n = 0,80, du fait de sa préparation différente. La résistance initiale était cependant infinie. Il est à noter que pour n = 0,50, la résistance initiale fut relevée sans que ThS_2 - SrS soit préalablement chauffé à 800°C comme pour les autres piles.

c) Conduction

La conduction des ions $S^=$ des différents mélanges ThS_2 - SrS a été déterminée en prenant la valeur du potentiel théorique à 100%. La comparaison avec les f.e.m. expérimentales a permis d'établir le tableau suivant:

n	0,50	0,60	0,65	0,70	0,80
% de conduction	5,31	54,86	73,18	12,78	5,76

La figure 28 représente: % de conduction = f(n).

Les potentiels ont été relevés avec ± 0,5 mV sur la gamme 100 mV et ± 0,05 sur celle de 10 mV. Ces erreurs n'affectent pas la précision du pourcentage de conduction. La marge d'erreur provient surtout des points expérimentaux relevés. La conduction, pour chaque pile, a été calculée avec chaque point

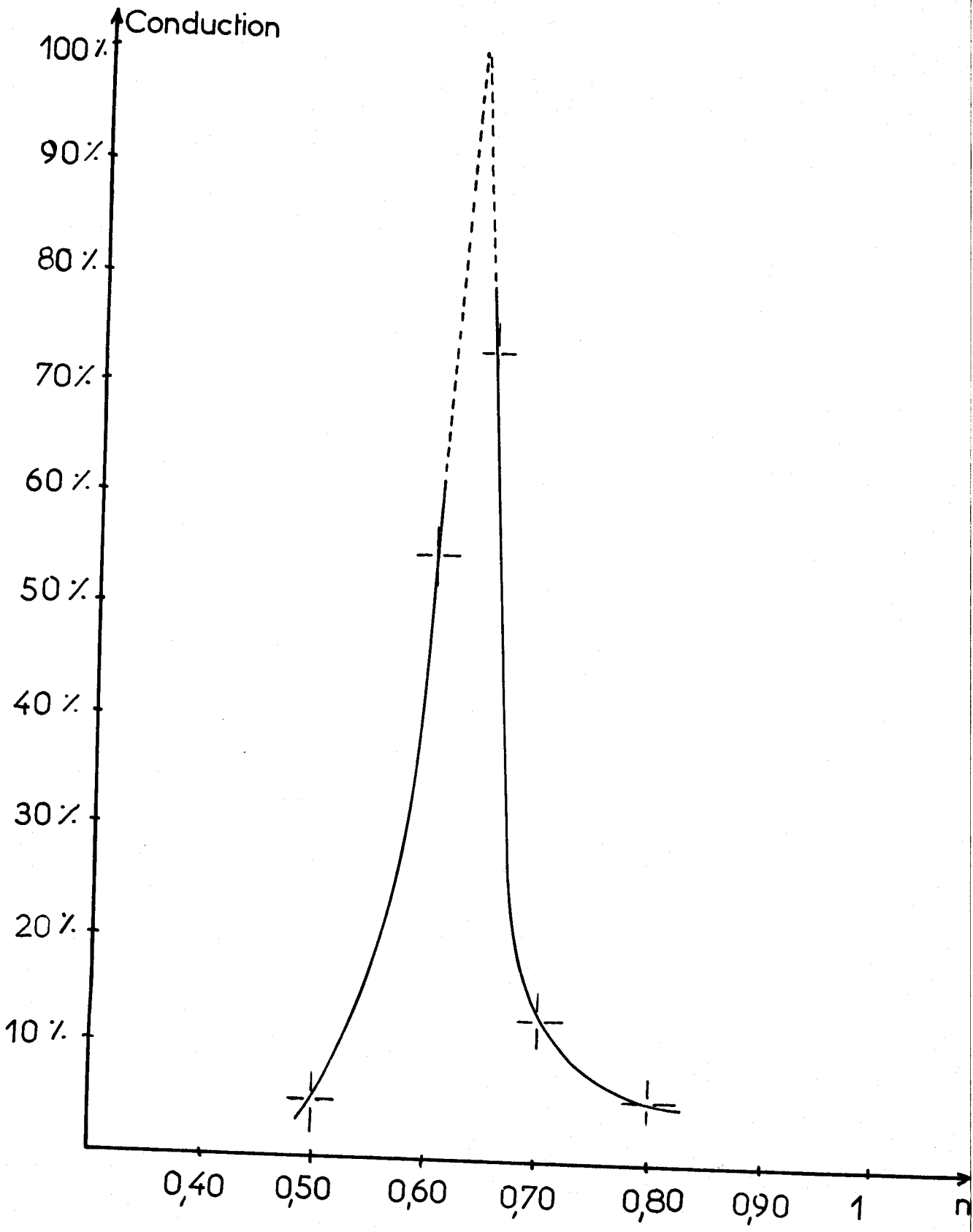


Figure 28.

BUS LILLE

expérimental et c'est la valeur moyenne qui a été retenue. L'erreur pour chacun des points de la courbe % de conduction = f(n) ne dépasse pas 1% sauf pour n = 0,60. Pour cette dernière valeur, l'erreur est très élevée, car elle monte à 6,24%.

Le maximum de conduction est donc obtenu avec le mélange n = 0,65 mais une meilleure conduction serait peut-être possible à obtenir en étudiant les mélanges compris entre n = 0,60 et 0,65.

BUS LILLE

RESUME ET CONCLUSIONS

L'étude du diagramme ThS_2 - SrS a été entreprise dans le but de découvrir de nouvelles phases ayant la propriété particulière de conduire les ions $S^{=}$. Le système a précisément été choisi par analogie avec la zircone stabilisée à la chaux dont la conductibilité électrique est assurée à 100% par les ions $O^{=}$.

Si le sulfure de strontium ne présente pas de grandes difficultés de préparation, le thorium et ses sulfures ayant beaucoup d'affinité pour l'oxygène, l'obtention de ThS_2 exempt d'oxysulfure ThOS est rendue très difficile. La synthèse directe en tubes scellés ne permet de préparer le sulfure que par petites quantités, le mélange très réactif présentant des risques non négligeables d'explosion. L'attaque du thorium métal par l'hydrogène sulfuré n'est rapide qu'aux températures bien supérieures à 1000C. Des précautions doivent être prises afin d'éliminer l'oxygène toujours présent dans H_2S: la réaction doit s'effectuer dans un creuset de graphite et l'hydrogène sulfuré doit être préalablement purifié par passage dans un four à magnésium.

L'étude des réactions entre ThS_2 et SrS a été effectuée en tubes de silice aux températures inférieures à 1000°C, et en creuset de graphite sous hydrogène sulfuré à la température de 1300°C. Les réactions sont difficilement complètes en raison du caractère réfractaire des sulfures mis en jeu, mais néanmoins deux phases ont pu être mises en évidence:

- une phase α riche en sulfure de thorium, non stoechiométrique, et dont le domaine d'existence semble décroître lorsque la température augmente. A A 1300°C, la composition de cette phase α est voisine de $ThSrS_3$.

- une phase β, plus riche en sulfure de strontium, plus stable aux températures élevées, mais se formant plus difficilement. La composition est voisine de $ThSr_2S_4$.

Les distances interréticulaires des phases α et β sont données.

La conductibilité de ces phases a été étudiée en mesurant les forces électromotrices de piles du type:

W/A, A(S)/ThS_2 SrS/B, B(S)/W

Les couples A, A(S) et B, B(S) étant des mélanges métal - sulfure dont la pression partielle de soufre est parfaitement déterminée (par exemple Ag - Ag_2S, Cu - Cu_2S, Fe - FeS). Les électrolytes solides utilisés contiennent entre 50 et 80% en poids de ThS_2. Le nombre de transport maximum observé est t_i = 0,70. Cette conduction a été obtenue pour des piles contenant 65% en poids de ThS_2. La conduction ionique décroît assez rapidement de part et d'autre de cette composition. Il semblerait peut-être possible d'obtenir une conduction supérieure à t_i = 0,70 en étudiant des domaines dont la composition est comprise entre 60 et 65% en poids de ThS_2. La résistance des électrolytes préparés ThS_2 - SrS a également été examinée. Elle semble augmenter rapidement suivant l'importance de la phase α.

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

BIBLIOGRAPHIE

1 - F.HABER, S.TOLLOCZKO; Z. Anorg. Allg. Ch. 41, p.407 (1904)

2 - C.TUBANOT, E.LOREWZ; Z. Phys. Chem. 87, p.513 (1914)

3 - I.FRENKEL; Z. Physik, 35, p.652 (1926)

4 - W.SCHOTTKY, C.WAGNER; Z. Phys. Chem. 113, p.163 (1930)

5 - W.SCHOTTKY; Z. Phys. Chem. 29 B, p.253 (1935)

6 - K.K.KIUKKOLA, C.WAGNER; J. Electroch. Sol. 104, p.308 (1957)

7 - K.K.KIUKKOLA, C.WAGNER; J. Electroch. Sol. 104, p.379 (1957)

8 - HOLLEY, MEIERKORD; J. Am. Chem. Soc. 74, p.3406 (1952)

9 - EASTMAN, BREWER, BROMLEY, GILLES et LOFGREN; J. Am. Chem. Soc. 72, p.4012 (1950)

10 - STOTZER, ZUMBUSCH; Z. Anorg. Chem. 247, p.415 (1941)

11 - MOISSAN, ETARD; C.R. 122, p.573 (1896)

12 - PICON; Bull. Soc. Chim. Fr. 4, 53, p.166 (1933)

13 - G.V.SAMSONOV, G.N.DUBROVSKAYA; Zh. Prikl. Khim, 36(7), p.1615 (1963)

14 - ISHIMORI, TOMITARO, UENO, KAORU, WAGAKUTSU, EILCO, HOSHI, MICHIO, KAWASAKI, MICHIKO, Japan 70, 33, p.524, (CI.15C2), 28 Oct.1970, Appl. 23 Sept. 1967

15 - BERTHIER; Ann. Chim. Phys. (2), p.233 (1823)

16 - MARTINET, FUCHS; Z. Anorg. Chem. 125, p.307 - 314 - 317 (1922)

17 - SCHUMANN; Lieb. Ann. 187, p.304 (1877)

18 - FORSTER; Pogg. Ann. 133, p.103 - 110 - 228 - 233 (1868)

19 - VIOLI; Ber. 10, p.293 (1877)

20 - BERGER; C.R. 170, p.1492 (1920)

21 - MARINO; Gazz. Chim. Ital. 43, 1, p.419 (1913)

22 - SABATIER; C.R. 88, p.651 (1879)

23 - MOURLOT; Ann. Chim. Phys. (7), 17, p.522 (1899)

24 - KUBASCHEWSKI, EVANS; La thermochimie en métallurgie, 1954, Gauthier Villars Editeurs